

**BERICHTE**  
aus dem  
**INSTITUT FÜR MEERESKUNDE**  
an der  
**CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT KIEL**  
  
**NR. 323**

Separation von anthropogenem CO<sub>2</sub> im Nordatlantik -  
Methodische Entwicklungen und Messungen

von  
**Karsten Friis**  
**Kiel      2001**

DOI 10.3289/IFM\_BER\_323

---

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden durch:  
Additional copies of this thesis can be obtained from:

Institut für Meereskunde an der Universität Kiel  
- Bibliothek -  
Düsternbrooker Weg 20  
D-24105 Kiel, Germany  
email: bibl@ifm.uni-kiel.de

author email: kfriis@ifm.uni-kiel.de

Diese Arbeit wurde von der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Kiel 2001 als Dissertation  
angenommen.

## Danksagung

Mein erster Dank ist an Prof. Douglas Wallace und Arne Körtzinger gerichtet, die mir während der Zeit der Doktorarbeit vertrauensvolle Lehrer und Ansprechpartner waren. Selbst wenn ihre Zeit knapp war, hatten beide immer Interesse an unmittelbaren wissenschaftlichen Fragen und Diskussionen. Ich bedanke mich auch bei Prof. Detlef Schulz-Bull, der das Korreferat übernommen hat und gegenüber Fragen ebenfalls immer aufgeschlossen war. Bei Cristoph Osterroht bedanke ich mich für grundsätzliche Diskussionen um das Karbonatsystem, die mir zeigten, dass es immer eines zweiten Blickes bedarf, bevor man in diesem System von ‚Habe ich verstanden!‘ reden kann.

Ich danke Wolfgang Hukriede für seine ausdauernde Hilfe und gute Arbeit bei der Automatisierung des aufgebauten spektrophotometrischen pH-Systems. Zudem danke ich Hans-Peter Hansen für dessen Expertisen bei Hard- und Softwarearbeiten, die beim Systemaufbau in Gemeinschaft mit Hannes Petersen und Stefan Will Anwendung fanden. Ich bedanke mich herzlich bei Hans-Jürgen Langhoff für die Hilfe bei der Kalibrierung der Platin-100-Ohm-Widerstände, wie bei der Werkstatt für Ideen und Durchführung von Grob- und Feinarbeiten.

Ich bedanke mich bei Prof. Taro Takahashi und Prof. Peter G. Brewer für die Bereitstellung des TTO-NAS Datensatzes. Ebenso bedanke ich mich bei Frau Prof. Monika Rhein, Tina Schütt, Dagmar Kieke und Jutta Dankert, deren CFC-Messungen ich in dieser Arbeit verwendet habe.

Ich bedanke mich für die gute Zeit und Unterstützung in der CO<sub>2</sub>-Arbeitsgruppe, während der Meteor Expedition 45 in Person von Ken Johnson, Tobias Steinhoff, Frank Malien und natürlich - nicht nur hier unersetzlich für mich - bei Hanna, meiner Liebe. Hierbei freue ich mich außerdem, dass ich mit Ken eine Freundschaft über den Atlantik aufbauen konnte und Tobi als ‚Helfer für alle Lebenslagen‘ weiter in der Abteilung zu haben.

Für die Unterstützung in der heißen Phase meiner Doktorarbeit, in Form von aufbauenden Worten, gründlicher sprachlicher Überprüfungen und netter Pausen bedanke ich mich bei meinen Eltern und nochmals bei Hanna. Ich bedanke mich aber auch bei Heike Lüger und Georg Wilhelm und Tobi für die Unterstützung bei der Planung der nun anstehenden Expedition Meteor 50, die mir sonst nebenbei eine Menge Kopfzerbrechen gemacht hätte.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Kollegen in der chemischen Ozeanographie für das gute Arbeitsklima und die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

## Abstract

The foci for this thesis were: (1) the development of a fully automated  $pH$ -system, and (2) the identification of anthropogenic  $CO_2$  in the subpolar North Atlantic based on measurements using this system.

A spectrophotometric  $pH$ -system for discrete sea water sample analysis was developed. The spectrophotometric detection unit was a CCD-array detector that was carefully tested for physical limitations and capabilities for  $pH$  determinations. Based on this work, it was possible to define clear standards for the spectrophotometric  $pH$  determination with CCD-array detectors. Tests in the laboratory and at-sea gave standard deviations for the system precision of  $\pm 0.0012$   $pH$  units and a system accuracy of  $\pm 0.0032$   $pH$  units. A thermodynamic consistency check based on 4 independent data sets for total inorganic carbon ( $C_T$ ) and alkalinity ( $A_T$ ) showed that  $pH$  measurement is a viable alternative to direct alkalinity measurements. This requires that  $C_T$  measurements be made and that the marine carbonate system calculations be based on the carbonic acid dissociation constants of Mehrbach et al. (Dickson and Millero, 1987).

For the identification of anthropogenic  $CO_2$  based on measured marine carbonate parameters ( $C_T$ ,  $A_T$ ,  $pCO_2$ ,  $pH$ ) two back-calculation techniques are mainly used. The first method (CMP) is based on the work of Chen and Millero (1979) and Poisson and Chen (1987); the second (GSS) is based on the work of Gruber et al. (1996). These techniques were evaluated and compared for their assumptions, parameterizations and thermodynamic consistency. The evaluation of the CMP method indicated two critical points: the 'normalization' of carbonate parameters to constant salinity, and the application of a pre-industrial deep-water reference value to the entire water column using a thermodynamic relationship derived from measurements of present-day surface waters. Therefore a modified separation technique [mCMP] is proposed and included into the method comparison.

A major difference between the three back-calculation methods is the assumption concerning the  $pCO_2$  disequilibrium state between atmosphere and ocean ( $\Delta pCO_2$ ). The mCMP method assumes a constant pre-industrial  $\Delta pCO_2$  for all water masses; the CMP method assumes (usually) an increasing pre-industrial  $\Delta pCO_2$  with increasing in-situ temperature due to the reference value adjustment; and the GSS method allows estimation of individual disequilibrium states for different density intervals, however within these intervals the  $\Delta pCO_2$  is implicitly assumed to decrease with increasing age of a water mass.

The different steps underlying the three back-calculation techniques have been critically evaluated. The back-calculation of a water sample to the *preformed*  $C_T$ -concentration (i.e. the concentration at the time of last contact with the atmosphere), is for all methods similarly dependent on the quality of the  $A_T$ -sea-surface-prediction and the  $r_{C:O_2}$  and  $r_{N:O_2}$  stoichiometric coefficients used for the remineralization correction. The here derived  $\theta$ - $S$ -dependent equations for sea-surface- $A_T$ -predictions in the Labrador Sea, midlatitude and subpolar Atlantic are similar [ $\pm 5$   $\mu\text{mol/kg}$ ] to estimations from other investigators, with the exception of the equation of Gruber et al. (1996), that gives too small values [ $-22$   $\mu\text{mol/kg}$ ]. The uncertainty of the  $A_T$ -prediction ( $\delta A_T$ ) results in half of this uncertainty in the *preformed*  $C_T$ -value. An uncertainty in the  $r_{C:O_2}$ -coefficient ( $\delta r_{C:O_2}$ ) of -12 % gives an AOU-dependant inverse related error of +5  $\mu\text{mol/kg}$  for an AOU of 60  $\mu\text{mol/kg}$ . If provisional results like disequilibrium terms, are matter of

interpretation, these last uncertainties do fully account. If the anthropogenic  $\text{CO}_2$ -calculation is matter of interpretation, the uncertainties have to be compared to the deep water reference values [CMP, mCMP] or the disequilibrium term [GSS]. The difference of sample to reference value in AOU as in  $\theta$  and  $S$  determines the effective error due to  $\delta A_T$  and  $\delta r_{\text{C:O}_2}$ .

Based on a field study in 1999 (*Meteor 50*), anthropogenic  $\text{CO}_2$  in the eastern North Atlantic Basin was quantified according to mCMP and GSS approaches. Between  $\sim 800$  and  $\sim 2200$  m the signals were nearly identical, above  $\sim 800$  m the GSS approach showed about  $7 \mu\text{mol/kg}$  smaller concentrations and between  $\sim 2200$  and  $\sim 3600$  m  $8\text{-}12 \mu\text{mol/kg}$  higher concentrations. For depths deeper than  $\sim 3600$  m no anthropogenic  $\text{CO}_2$  was detected, by definition.

In the density (depth) ranges, where the anthropogenic  $\text{CO}_2$  concentrations separated with GSS were not in correspondence with those calculated with the mCMP method, the anthropogenic  $\text{CO}_2$  separations with GSS is also inconsistent with the calculations of Gruber et al. (1996) that are based on the TTO data sets. This inconsistency is dependant on the individual determinations of the  $\text{CO}_2$ -disequilibrium term, which are calculated from a probably inaccurate water-mass dating technique based on transient tracers. Investigations of this thesis highlight the shortcomings arising from the influence of water-mass mixing effects on the dating approach. In the beginning and the end of dating series, tracer-derived water mass ages tend to cause overestimation of anthropogenic  $\text{CO}_2$  concentrations for deep waters and an underestimation for waters from shallower depths. The calculation of the anthropogenic  $\text{CO}_2$  penetration with the mCMP method show the most reasonable results with respect to chronology and mixing of recently-ventilated upper North Atlantic Deep Water [uNADW] with older Vema Fracture Zone Water [VFZW].

For the detection of the temporal increase in anthropogenic  $\text{CO}_2$ , the statistical method of Wallace (1995) was tested for its applicability in the subpolar gyre. The original method is based on a comparison of historical and recent data sets. For one of the data sets a predictive equation for  $C_T$  is derived by multiple linear regression (MLR) based on several independent chemical and hydrographic parameters. The difference between a  $C_T$  value measured at a later or earlier time with the  $C_T$  value predicted using the MLR-equation can potentially give a measure of the anthropogenic  $\text{CO}_2$ -increase between the two sampling periods, independent of hydrographic or biologically-mediated changes within the water column.

Over the period 1981 to 1997, several different MLR equations based on different combinations of independent parameters were evaluated and showed significant differences with respect to statistical validation terms and  $\text{CO}_2$  increase estimates. Therefore the MLR-approach was further developed through the combination of two MLR equations. The new approach is inherent of non-linear but reproducible effects in the MLR diversions. Application of this modified method shows, for the time period between 1981 to 1997 on the WOCE A2-section, a nearly homogenous anthropogenic  $\text{CO}_2$ -increase within the water column of about  $10 \mu\text{mol/kg}$ , with the exception of near-surface water masses and water masses originating from mixing with 'uncontaminated' Vema Fracture Zone Water. The surface increase of about  $20 \mu\text{mol/kg}$  is close to the thermodynamic value due to atmospheric  $\text{CO}_2$  increase, the deep water values between 2 and  $10 \mu\text{mol/kg}$  are consistent with the silica based mixing line of uNADW and VFZW.



## Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG .....	II
ABSTRACT .....	III
INHALTSVERZEICHNIS .....	V
TABELLENVERZEICHNIS .....	VII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	VIII
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	XIV
<b>1</b> <b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b> <b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
2.1      DAS OZEANISCHE KARBONATSYSTEM .....	3
2.1.1      Das Kohlensäuregleichgewicht im Meerwasser .....	3
2.1.2      Definitionen .....	3
2.1.3      Stand der Forschung .....	5
2.2      WICHTIGE ASPEKTE ZUM NETTOFLUSS VON ATMOSPHÄRISCHEM CO <sub>2</sub> IN DEN OZEAN .....	9
<b>3</b> <b>THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN UND CHEMISCH-ANALYTISCHE VERFAHREN.....</b>	<b>14</b>
3.1      BERECHNUNGEN IM MARINEN KARBONATSYSTEM .....	14
3.2      pH <sub>T</sub> -MESSUNGEN .....	14
3.2.1      Spektrophotometrische Bestimmung .....	14
3.2.2      Entwicklung eines spektrophotometrischen Messsystems .....	17
3.2.2.1      Anforderungen.....	17
3.2.2.2      Bauweise und Funktionsprinzip .....	18
3.2.2.3      Physikalische Komponenten .....	22
3.2.2.4      Systemeinstellungen, Software und Datensicherung.....	26
3.2.2.5      Analytische Vorkehrungen und Probennahme .....	27
3.2.3      Qualitätssicherung und Bewertung der pH-Analytik.....	28
3.2.3.1      Reproduzierbarkeit des Systems.....	28
3.2.3.2      Genauigkeit .....	29
3.2.3.3      Verarbeitung der spektroskopischen Daten zur pH-Bestimmung .....	29
3.2.3.4      Überbestimmungen .....	30
3.2.3.5      Bewertung der pH-Analytik .....	31
3.2.4      Methodische Entwicklungen.....	35
3.3      C <sub>T</sub> -MESSUNGEN.....	36
3.4      A <sub>T</sub> -MESSUNGEN.....	37
<b>4</b> <b>VERFAHREN ZUR QUANTIFIZIERUNG VON ANTHROPOGENEM CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>38</b>
4.1      METHODE NACH CHEN UND MILLERO (1979) UND POISSON UND CHEN (1987) [CMP] .....	38
4.2      MODIFIZIERTE METHODE AUF BASIS VON CMP [MCMP] .....	43

4.3	METHODE NACH GRUBER ET AL. (1996) [GSS].....	46
4.4	CODIERUNG UND DURCHFÜHRUNG DER RÜCKRECHNUNGSVERFAHREN .....	49
4.5	ZEITLICHE ANALYSE VON $C_T$ -BEOBACHTUNGEN MIT HILFE MULTIPLER LINEARER REGRESSION [MLR] .....	50
5	VERWENDETE DATENSÄTZE .....	52
6	ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	57
6.1	VERTEILUNG VON TITRATIONSALKALINITÄT UND GESAMTKARBONAT IN DER DURCHMISCHTEN DECKSCHICHT .....	57
6.2	ERGEBNISSE DER METEOREXPEDITION M45-2/-3 .....	63
6.2.1	Übersicht der $C_T$ - und $pH_T$ -Bestimmungen .....	63
6.2.2	Übersicht der Nährstoff- und Sauerstoffbestimmungen .....	64
6.2.3	Evaluation berechneter $A_T^{meas}$ .....	67
6.3	QUANTIFIZIERUNG VON ANTHROPOGENEM $CO_2$ IN DER WASSERSÄULE .....	70
6.3.1	Methode nach CMP .....	70
6.3.1.1	Messungen der Forschungsfahrten M45-2/-3.....	70
6.3.1.2	Grenzen des Rückrechnungsverfahrens .....	73
6.3.2	Modifizierte Methode nach CMP .....	76
6.3.2.1	Ableitung von Temperatur- und Salzgehaltskoeffizienten zur Anpassung des Referenzwertes .....	76
6.3.2.2	Messungen der Forschungsfahrten M45-2/-3 .....	78
6.3.3	Methode nach GSS .....	79
6.3.3.1	Messungen der Forschungsfahrt M45-2 .....	79
6.3.3.2	Grenzen des Rückrechnungsverfahrens .....	86
6.4	VERGLEICHENDE BETRACHTUNG DER RÜCKRECHNUNGSVERFAHREN .....	90
6.4.1	Übereinstimmungen.....	90
6.4.2	Divergente Referenzwerte .....	91
6.4.3	Auswirkungen der Normalisierungen bei der Methode nach CMP .....	93
6.4.4	Anthropogene $CO_2$ auf einem Zonalschnitt .....	96
6.5	BERECHNUNG VON ANTHROPOGENEM $CO_2$ ANHAND ZEITLICHER ANALYSEN.....	100
6.5.1	Anwendung der MLR im Nordatlantik.....	100
6.5.2	Einordnung der zeitlichen Analysen mittels MLR .....	111
6.5.3	Konzeptionelle Weiterentwicklung der MLR-Analysen .....	113
6.6	BEWERTUNG DER VERWENDETEN DETEKTIONSVERFAHREN.....	118
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	123
8	AUSBLICK .....	127
	LITERATURVERZEICHNIS .....	128

## Tabellenverzeichnis

- Tab. 1: Gebräuchliche pH-Wertdefinitionen im marinen Milieu.
- Tab. 2: Abschätzung erreichbarer Genauigkeit und Reproduzierbarkeit für die verschiedenen Karbonatparameter nach Millero et al. (1993).
- Tab. 3: Spezifikationen kalibrierter pH-Indikatoren, die Angabe der pK gilt für die totale Skala.
- Tab. 4: Komponenten des pH-Systems (Legende Abb. 7).
- Tab. 5: Qualitätskontrolle der  $C_T$ -Messungen an Hand von zertifizierten Referenzmaterialien und  $C_T$ -Messungen an Duplikaten; in Klammern die Anzahl der Messungen.
- Tab. 6: Übersicht der im Weiteren durchgeführten Rückrechnungsverfahren mit Angabe des Berechnungsziels.
- Tab. 7: Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten Daten(sätze).
- Tab. 8: Charakteristika vorgeprägter  $A_T$ -Oberflächenfunktionen ( $A_T^0$ , bis 50 m) der Form  $A_T^0 = m_\theta \theta + m_S S + y_0$  aus normalisierten (n) und nicht-normalisierten  $A_T$ ; bei Angabe von Standardabweichungen ( $\sigma$ ) und Freiheitsgraden (n-p).
- Tab. 9: Charakteristika vorgeprägter  $C_T$ -Oberflächenfunktionen ( $C_T^0$ , 1997, bis 50 m) der Form  $C_T^0 = m_\theta \theta + m_S S + y_0$  aus normalisierten (n) und nicht-normalisierten  $C_T$ ; bei Angabe von Standardabweichungen ( $\sigma$ ) und Freiheitsgraden (n-p).
- Tab. 10: Auswahl von  $nC_T^{0, act}$ -Funktionen für den Atlantik aus verschiedenen Arbeiten der letzten Jahre.
- Tab. 11: Verwendete Isopyknenintervalle und abgeleitete  $\Delta C_{dis}$ -Mittelwerte bei Angabe der verwendeten Methode, Standardabweichung ( $\sigma$ ) und Anzahl (n) der individuell ermittelten  $\Delta C_{dis}$ -Werte pro Schicht.
- Tab. 12: Ergebnisse der MLR auf  $C_T$  für den TTO-NAS-Datensatz zwischen 15-65.1°N und 12-60°W und für den M39-Datensatz zwischen 42-65.1°N und 10-60°W.
- Tab. 13: Auswahl aus der Literatur bekannter MLR.

## Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Residuen von berechneten  $C_T$ - und  $pH$ -Werten [ $A_T = 2300 \mu\text{mol/kg}$ ,  $p\text{CO}_2 = 160\text{-}180\text{-}\dots\text{-}540 \mu\text{atm}$ ] bei Verwendung des Konstantensatzes nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1997) und dem jeweils angegebenen Konstantensatz.
- Abb. 2: Änderung des Pufferfaktors ( $R$ ) mit der Temperatur für verschiedene Partialdrucke. Die Berechnung der Funktionen erfolgte mit konstanten  $A_T$  von  $2300 \mu\text{mol/kg}$  bei jeweiligen  $\Delta p\text{CO}_2$  von  $20 \mu\text{atm}$ .
- Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der  $CT$ -Zunahme im Oberflächenwasser auf Grund einer  $p\text{CO}_2$ -Erhöhung um  $20 \mu\text{atm}$ , dargestellt für verschiedene  $p\text{CO}_2$ -Werte.
- Abb. 4: Temperaturabhängigkeit von  $C_T$  für verschiedenen  $p\text{CO}_2$  (in  $\mu\text{atm}$ ) [ $A_T^{\text{const.}} = 2300 \mu\text{mol/kg}$ ].
- Abb. 5: Absorptionsspektren von  $2.56 \mu\text{mol/L}$   $pH$ -Indikator (*meta*-Kresolpurpur) in zwei Seewasserproben mit unterschiedlichen  $pH$ . Aus dem Absorptionsverhältnis  $R$  bei  $\lambda_{\text{Ind.}}^{\text{max}}$  und  $\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}$  lässt sich der  $pH$  ableiten. Der Schnittpunkt beider Kurven ist nur von der Indikatorkonzentration bestimmt (isosbestischer Punkt).
- Abb. 6: Schematischer Überblick der verschiedenen Komponenten des verwendeten  $pH$ -Systems: ein fiberoptisches Spektrophotometer mit Messkanal (master) und Referenzkanal (slave), einem Temperierkreislauf und einem Temperatursensor in der Küvette.
- Abb. 7: Schema des in dieser Arbeit entwickelten  $pH$ -Messsystems. – Legende der verwendeten Komponenten in Tab. 4.
- Abb. 8: Mittleres Rauschsignal am Spektrophotometermodell SD2000 [vgl. Tab.4]. Darstellung anhand von drei Dunkelspektren ( $D1$ ,  $D2$ ,  $D3$ ) bei Systemeinstellungen von 1000 *Scans* zur Mittelung, *Scanzeiten* von je 30 ms und konstanter Temperatur am Detektor ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ). Für einen  $3\sigma$ -Konfidenzintervall ergibt sich ein Rauschsignal von  $\pm 0.25$  elektrischen Einheiten.
- Abb. 9: Darstellung zur Abschätzung zulässiger Lichtdämpfungen bei einem Rauschsignal von  $\pm 0.5$  elektrischen Einheiten. Der Fehler in der Absorptionsmessung ( $\delta A$ ) steht in einem komplizierten Zusammenhang zu einem  $\delta pH$  und lässt sich näherungsweise durch Gl. 15 beschreiben. Für mCP sollte das Messsignal am Detektor nicht unter 109 elektrische Einheiten fallen.

- Abb. 10: Detektorspektren einer Wolfram Halogenlampe (2960 K) mit und ohne optische Filter, sowie die Abbildung eines idealen Spektrums. Alle gefilterten Signale sind geglättet. Die verwendeten optischen Filtergläser sind je 1 mm dick und stammen von Schott®.
- Abb. 11:  $pH_T$ -Messungen an 67 CRM (Batch #45) während der Expedition M45 [ $T = 22\text{ °C}$ ]. Die Messungen sind Grundlage der geschätzten Langzeitreproduzierbarkeit von  $\pm 0.0032\text{ pH-Einheiten}$ .
- Abb. 12: Berechnete  $pH$  mit vier verschiedenen optischen Auflösungen (1, 3, 5, 7 Pixel). Dargestellt sind die  $pH$ -Differenzen bei Zugrundelegung der Standardauflösung mit 3 Pixeln aus 75 Messungen. Für alle Berechnungen sind dieselben Rohdaten verwendet worden.
- Abb. 13: Gemessene und berechnete  $pH_T$ -Vertikalprofile auf der TTO-NAS Station 121 ( $52.645^\circ\text{N } 27.008^\circ\text{W}$ ). Zusätzlich dargestellt sind die  $pH_T$  - Residuen [ $\Delta pH = pH_T(\text{gemessen}) - pH_T(\text{berechnet}); (n = 21)$ ].
- Abb. 14: Darstellung des relativen Fehlers in  $[H^+]_T$  [vgl. McElligott et al., 1998]. Grundlage der Darstellung sind Überbestimmungen ( $A_T$ ,  $C_T$ ,  $pH_T$ ) in 114 Proben aus einem Kranzwasserschöpfer (+) und 32 diskreten Proben aus einem Pumpsystem zur kontinuierlichen Oberflächenbeprobung (•);  $\Delta[H^+]_T$  in % =  $\{(H_T(\text{gemessen}) - H_T(\text{berechnet})) / H_T(\text{gemessen})\}$  gegen  $[H^+]_T$  (gemessen).
- Abb. 15: Schema  $C_T$ -prägender Prozesse.
- Abb. 16: Berechnungsschema zur Separation von anthropogenem  $CO_2$  ( $nC_T^{\text{ant}}$ ) in sechs Schritten nach CMP.
- Abb. 17: Berechnungsschema zur Separation von anthropogenem  $CO_2$  ( $C_T^{\text{ant}}$ ) in fünf Schritten nach dem mCMP-Verfahren.
- Abb. 18: Berechnungsschema zur Separation von anthropogenem  $CO_2$  ( $C^{\text{ant}}$ ) in sechs Schritten nach dem GSS-Verfahren.
- Abb. 19: Übersicht der in diese Arbeit einbezogenen Stationen der TTO-NAS, Meteor 39 und Meteor 45 Expeditionen zwischen  $15\text{-}66^\circ\text{N}$  und  $10\text{-}60^\circ\text{W}$ .
- Abb. 20:  $A_T$ -Werte der TTO-NAS (1981) im Vergleich mit ausgewählten Stationen der Meteor-Expedition M39 (1997).
- Abb. 21: Darstellung der abgeleiteten  $A_T$  und  $nA_T$ -Oberflächenfunktionen (2), (4), (6) (Tab.8) und die den Funktionen zu Grunde liegenden ( $n$ ) $A_T$ -Werte.
- Abb. 22: Residuen ( $\Delta A_T$ ) von gemessenen und berechneten Oberflächen- $A_T$  aus M39- (1-174), M45- (-186) und OACES- (-256) Daten.

- Abb. 23: Übersicht der ( $C_T$ - und  $pH_T$ -) beprobten Stationen der M45-2/-3 Expedition und Lage des später mehrfach gezeigten quasi-Zonalschnittes.
- Abb. 24: Gesamtübersicht aller  $C_T$ - ( $n = 1249$ ) und  $pH_T$ - ( $n = 1306$ ) Bestimmungen der M45-2/-3 Expedition.
- Abb. 25: Übersicht verwendeter Phosphat- ( $n = 1326$ ) und Nitratbestimmungen ( $n = 1326$ ) der M45-2/-3 Expedition.
- Abb. 26: Übersicht verwendeter Silikat- ( $n = 1326$ ) und Sauerstoffbestimmungen ( $n = 1330$ ) der M45-2/-3 Expedition.
- Abb. 27: Übersicht berechneter  $A_T^{meas}$  ( $n = 1219$ ) und AOU ( $n = 1330$ ) aus dem M45-Datensatz.
- Abb. 28:  $A_T$ -Residuen aus respirationskorrigierten  $A_T^{meas}$  (als Funktion von  $C_T$ ,  $pH_T$ ) und  $A_T^0$  [Tab. 8 (7)], für die Stationen 330-446 der Meteorexpedition M45-2/-3 (Auswahlkriterien vgl. Text). Zur Übersichtlichkeit sind die Residuen an lfd. Nr. gekoppelt, die Sekundärachse ist nicht exakt, sie dient der Einstufung der Residuen in Tiefenintervalle.
- Abb. 29:  $A_T$ -Residuen aus respirationskorrigierten  $A_T^{meas}$  und  $A_T^0$  [Tab. 8 (7)], für alle Stationen der Meteorexpedition M39-2/-3/-4 (Auswahlkriterien vgl. Text). Zur Übersichtlichkeit sind die Residuen an lfd. Nr. gekoppelt, die Sekundärachse ist nicht exakt, sie dient der Einstufung der Residuen in Tiefenintervalle.
- Abb. 30:  $nC_T^{ant}$ -Gesamtübersicht über alle Tiefenprofile der M45-2/-3 Expedition aus 1212 Proben sowie die polynomische Darstellung (5-gradig) der anthropogenen Signale für die WOCE A2-Line ( $\sim 45^\circ N$ ) aus 1994 nach Körtzinger et al. (1998).
- Abb. 31:  $C_T^{ant}$ -Gesamtübersicht über alle Tiefenprofile der M45-2/-3 Expedition aus 1212 Proben.
- Abb. 32: Gesamtübersicht über die ( $C_T^{ant} - nC_T^{ant}$ ) Residuen für die Tiefenprofile der M45-2/-3 Expedition.
- Abb. 33: Entwicklung der atmosphärischen CFC-12 und  $CO_2$ -Werte in den 60-ig Jahren vor 1999.
- Abb. 34: Anthropogenes  $CO_2$  und gelöstes Silikat im östlichen Becken in 1999, berechnet nach GSS. Die Werte oberhalb der Thermoklinen (ab 200 m) sind von allgemeineren Betrachtungen und Inventarberechnungen auszunehmen.
- Abb. 35: Eigenschaftsplot von  $C^{ant}$  [nach GSS] gegen  $SiO_2$  aus den Daten der M45-2-Expedition im östlichen Becken. Ebenfalls dargestellt ist eine Mischungslinie basierend auf den

gemessenen Silikatwerten des uNADW [bei ~2000 m;  $\text{SiO}_2 = \sim 12 \mu\text{mol/kg}$ ] und des VFZW [unterhalb ~4000 m;  $\text{SiO}_2 = \sim 44 \mu\text{mol/kg}$ ].

Abb. 36: Eigenschaftsplot von  $C_T^{\text{ant}}$  [nach mCMP] gegen  $\text{SiO}_2$  aus den Daten der M45-2-Expedition im östlichen Becken. Ebenfalls dargestellt ist eine Mischungslinie basierend auf den gemessenen Silikatwerten des uNADW [bei ~2000 m;  $\text{SiO}_2 = \sim 12 \mu\text{mol/kg}$ ] und des VFZW [unterhalb ~4000 m;  $\text{SiO}_2 = \sim 44 \mu\text{mol/kg}$ ].

Abb. 37: Abschätzung des Fehlers im anthropogenen  $\text{CO}_2$  für alle Rückrechnungsverfahren bedingt durch ungenaue Respirationskoeffizienten von  $\pm 12\%$  in  $\text{C}:\text{O}_2$  bzw.  $\pm 100\%$  in  $\text{N}:\text{O}_2$ . Der Fehler in der Respirationskorrektur ( $\delta C_{(T)}^{\text{ant}}$ ) ist abhängig von der AOU-Differenz aus dem Messwert und der mittleren AOU bei der  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Bestimmung bzw. der mittleren AOU der Tiefenwasserreferenzwerte.

Abb. 38: Schema der Löslichkeitspumpe für eine thermohaline Zirkulationszelle im Nordatlantik. Bei Annahme konstanter Oberflächen- $p\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2^{\text{SS}}$ ) [ $A_T = 2300 \mu\text{mol/kg}$ ] wird der durch Temperaturabnahme notwendige Stofffluss aus der Atmosphäre für höhere  $p\text{CO}_2$  geringer. (Der Werte von 17.6 ist die Differenz der  $C_T^{\text{ant}}$ - und  $\Delta C_T$ -Werte.)

Abb. 39: Darstellung der Residuen ( $= C_T^{\text{ant}} - nC_T^{\text{ant}}$ ) sowie potenzieller Temperatur (A) bzw. Salzgehalt (B) in Tiefenprofilen für den M45-2/-3-Datensatz.

Abb. 40: Darstellung der  $C_T$ -Residuen ( $= C_T^{\text{ant}} - nC_T^{\text{ant}}$ ) in Abhängigkeit von der Salzgehaltsdifferenz ( $= S^{\text{meas}} - S^{\text{ref}}$ ) für den M45-2/-3-Datensatz.

Abb. 41: Darstellung der Residuen ( $= C_T^{\text{ant}} - nC_T^{\text{ant}}$ ) in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz ( $= \theta^{\text{meas}} - \theta^{\text{ref}}$ ) für den M45-2/-3-Datensatz.

Abb. 42: Anthropogene  $\text{CO}_2$  auf einem quasi-Zonalschnitt durch das östliche nordatlantische Becken [s. Abb. 23]. Die Berechnung für die drei Muster erfolgt nach CMP (A), mCMP (B) und nach GSS (C).

Abb. 43: CFC-12-Verteilung auf dem quasi-Zonalschnitt durch das östliche Becken [s. Abb.23].

Abb. 44: Verteilung des CFC-12-Alters [a] auf dem quasi-Zonalschnitt durch das östliche Becken [s. Abb. 23].

Abb. 45: Residuen aus Beobachtungsdaten und mit MLR [Tab.12, (3)] berechneten Werten ( $\Delta C_T^{\text{NO}_3}$ ) des TTO-NAS-Datensatz zwischen  $40\text{--}65^\circ\text{N}$  und  $5\text{--}60^\circ\text{W}$ . Die Residuen zeigen auch für das Arbeitsgebiet des SFB 460 und der M45-Expedition weitgehend gleichverteilte Streuungen, sowohl mit der Tiefe, wie mit dem unabhängigen Parameter Silikat.

- Abb. 46:  $C_T$ -Residuen aus Beobachtungsdaten und mit MLR [Tab.12, (1) bzw. (2)] berechneten Werten des TTO-NAS-Datensatz zwischen 40-65°N und 5-60°W. Die Residuen der Phosphat-MLR ( $\Delta C_T^{PO_4}$ ) zeigen für das Arbeitsgebiet des SFB 460 eine gleichverteilte Streuungen, die Residuen der AOU-MLR ( $\Delta C_T^{AOU}$ ) zeigen ein charakteristisches Muster.
- Abb. 47: Darstellung von beobachteten und berechneten  $C_T$ -Werten. Die beobachteten Wertepaare ( $C_T$ ;  $A_T$ ;  $\theta$ ;  $PO_4^{3-}$ ;  $NO_3^-$ ) entstammen der M45-Expedition, die Regressionsgleichungen basieren auf der TTO-NAS-Expedition und sind in Tab. 12 unter (3) [A] und (1) [B] aufgeführt.
- Abb. 48: Darstellung der Residuen von beobachteten und mit MLR berechneten  $C_T$ -Werten auf dem quasi-zonalen Standardschnitt durch das östliche Becken im Nordatlantik (s. Abb.19). Die beobachteten Wertepaare ( $C_T$ ;  $A_T$ ;  $\theta$ ; Silikat;  $NO_3^-$ ;  $PO_4^{3-}$ ) entstammen der M45-Expedition, die Regressionsgleichungen basieren auf der TTO-NAS Expedition und sind in Tab. 12 unter (3) [A], (1) [B] bzw. (2) [C] aufgeführt.
- Abb. 49: Zeitlicher Vergleich (1981 und 1999) der  $C_T^{ant}$ -Werte im östlichen Becken; rote Stationen TTO-NAS (1981), blaue Stationen M45 (1999).
- Abb. 50:  $\theta$ -S-Diagramm für die in dieser Arbeit verwendeten TTO-NAS- (1981) und M45- (1999) Stationen zwischen 40 und 65°N (siehe Karte). Für die Zwischenwasserschicht im Temperaturbereich von 3.1 bis 2.4°C zeigen sich in Form einer ‚blauen Nase‘ hydrographische Veränderungen von 1981 auf 1999.
- Abb. 51: Darstellung der Residuen von beobachteten und mit MLR berechneten  $C_T$ -Werten auf dem quasi-zonalen Standardschnitt durch das östliche Becken im Nordatlantik (s. Abb.19). Die beobachteten Wertepaare ( $C_T$ ;  $A_T$ ;  $\theta$ ;  $NO_3^-$ , CFC-11) entstammen der M45-Expedition, die Regressionsgleichung basiert auf der M39-Expedition und ist in Tab. 12 unter (7) aufgeführt.
- Abb.53: Residuenanalyse der  $\theta$ -,  $A_T$ -,  $SiO_2$ - u. AOU-parametrisierten MLR (2) und (5) [Tab.12]. Die Eingangsparameter  $C_T$ ,  $\theta$ ,  $A_T$ ,  $SiO_2$ - u. AOU und MLR entstammen mit (2) konsistent dem TTO-NAS- bzw. mit (5) dem M39-Datensatz.
- Abb.54: Residuen aus den MLR-Funktionen der M39- und der TTO-Expedition. Die hydrographische Situation bzw. die Eingangsparameter ( $\theta$ ,  $A_T$ ,  $SiO_2$ , AOU,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ) werden durch den M45-Datensatz vorgegeben. Die Berechnung von  $\Delta C_T^{NO_3}$  erfolgt mit (1) u. (4) bzw. für  $\Delta C_T^{PO_4}$  mit (2) u. (5) bzw. für  $\Delta C_T^{AOU}$  mit (3) u. (6) [Tab. 12]. Die



Residuen um null ab etwa 3500 m für  $\Delta C_T^{PO_4}$  u.  $\Delta C_T^{AOU}$  markieren die Stationen im östlichen Beckens.

Abb. 55: Residuen aus den MLR-Funktionen der M39- und der TTO-Expedition. Die hydrographische Situation bzw. die Eingangsparameter ( $\theta$ ,  $A_T$ ,  $SiO_2$ ,  $AOU$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ) werden jeweils durch den TTO-NAS, M39 u. M45-Datensatz zwischen 40 und 65°N vorgegeben. Die Berechnung von  $\Delta C_T^{PO_4}$  erfolgt mit (2) u. (5) [Tab.12]. Die Muster der Residuen stimmen für alle Datensätze überein.

Abb. 56: Quasi-Zonalschnitt durch den Nordatlantik auf der WOCE-A2-Linie zwischen 40 u. 50°N. Grundlage aller Darstellungen sind die Daten der M39-Expedition. Dargestellt sind anthropogenes  $CO_2$  nach mCMP [C], sowie die Residuen aus den MLR-Funktionen der M39- und der TTO-Expedition mit den variablen Faktoren  $AOU$  [B] bzw.  $PO_4^{3-}$  [A].

Abb. 57: (A) Residuen aus den MLR-Funktionen der M39- und der TTO-Expedition aufgetragen gegen die Silikatkonzentration. Die hydrographische Situation bzw. die Eingangsparameter werden durch den M45-Datensatz vorgegeben. (B)  $C_T^{ant}$ -Signale [nach mCMP] für den TTO-NAS-Datensatz zwischen 40 und 65°N. Die Auftrennung der  $C_T^{ant}$ -Tiefenwasser zeigt die Profile des westlichen (kontaminiert) und östlichen (unkontaminiert) Beckens.

Abb. 58: Differenz nach mCMP und GSS berechneter anthropogener  $CO_2$  für die M45-2 Expedition. Die sich ändernden Disäquilibria bei GSS bestimmen die Differenzen, für die optimal datierbaren Isopknen stimmen beide Ansätze überein.

## Abkürzungsverzeichnis

AABW	<i>Antarctic Bottom Water</i> - Antarktisches Bodenwasser
AAIW	<i>Antarctic Intermediate Water</i> - Antarktisches Zwischenwasser
AOU	<i>Apparent Oxygen Utilization</i> - scheinbare Sauerstoffzehrung, definiert als: $O_2^{\text{sat}} - O_2^{\text{meas}}$
$A_C$	Karbonatalkalinität
$A^x$	Absorption bei der Wellenlänge x in nm
$A_T$	Gesamtalkalinität
$a_X$	Aktivität der Spezies X
CFC-11	Trichlorfluormethan, Handelsname: Freon, F-11
CFC-12	Dichlordifluormethan, Handelsname: Freon, F-12
CMP	Berechnung von anthropogenem $CO_2$ nach Chen und Millero (1979) mit den Neuerungen Poisson und Chen (1987) (vgl. 4.1)
$C_T^{\text{ant}}$	Anthropogenes $CO_2$ nach mCMP
$C^{\text{ant}}$	Anthropogenes $CO_2$ nach GSS
$nC_T^{\text{ant}}$	Anthropogenes $CO_2$ nach CMP
CRM	zertifizierte Referenzmaterialien für die $A_T$ - und $C_T$ -Analyse
$C_T$	Gesamter gelöster anorganischer Kohlenstoff, auch Gesamtkarbonat
$C_{(T)}$ (diverse)	für die genaueren Bedeutungen/Definitionen und Codierungen wird auf die Abb. 16 [ $nC_{TS}$ ], 17 [ $C_{TS}$ ] und 18 [ $C^*$ ] wie auf den Abschnitt 4.4 verwiesen.
D	Faktor zur Driftkompensation
DW	<i>Deep Water</i> - Tiefenwasser
DSOW	<i>Denmark Strait Overflow Water</i> - Dänemarkstraßen-Überstromwasser
$\Delta C_{\text{dis}}$	$C_T$ -Disäquilibrium zwischen Atmosphäre und Ozean nach GSS
$\Delta C^*$	quasi-konservativer Tracer nach GSS
e	Extinktionskoeffizient
$F_{CO_2}$	Nettofluss von $CO_2$ über die Phasengrenze Atmosphäre/Ozean
$f_{CO_2}$	Fugazität von $CO_2$
GEOSECS	<i>Geochemical Oceans Sections (Study)</i>
GSS	Berechnung von anthropogenem $CO_2$ nach Gruber et al. (1996) (vgl. 4.3)
I	Lichtintensität
ISW	<i>Irminger Sea Water</i> - Irmingerseewasser
ISOW	<i>Iceland-Scotland-Overflow-Water</i> - Island-Schottland-Überstromwasser
k	Austauschkoeffizient für $CO_2$ über die Phasengrenze Atmosphäre/Ozean
[X]	Konzentration der Spezies X
LSW	<i>Labrador Sea Water</i> - Labrador Seewasser
$m_X$	Steigungskoeffizient X
mCMP	Modifiziertes CMP (vgl. 4.4)
MLR	Multiple lineare Regression
MIW	<i>Mediterranean Intermediate Water</i> - intermediäres mediterranes Wasser
mCP	meta-Kresolpurpur
$\underline{n}C_T, \underline{n}A_T$	$\underline{n}$ : Codierung für normalisierte Werte (vgl. auch 4.4)
NADW	<i>North Atlantic Deep Water</i> - Nordatlantisches Tiefenwasser
OACES	<i>Ocean Atmosphere Carbon Exchange Study</i>
$O_2^{\text{sat}}$	Sauerstoffsättigungskonzentration
PR	Phenolrot
$p_{CO_2}$	Kohlendioxid Partialdruck

$pH_{F, SWS, T}$	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration auf der <i>Freien, Totalen bzw. Seewasser Skala</i>
$pH_{NBS}$	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität auf der <i>NBS-Skala</i>
$pK_X$	Negativer dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der dissoziativen Spezies X
$R$	Revelle- oder Pufferfaktor (vgl. 2.2)
$R$	Absorptionsverhältnis der farbigen Indikatorspezies $[Ind^-]/[HInd]$ bei der Wellenlänge der maximalen Absorption (vgl. 3.2.1)
SAVE	<i>South Atlantic Ventilation Experiment</i>
$\tau_{cfc}$	CFC-Alter; einer Probe wird entsprechend der atmosphärischen CFC Eintragsgeschichte ein Alter zugeordnet (vgl. 6.3.3.1)
TTO-NAS	<i>Transient Tracers in the Ocean – North Atlantic Study</i>
$Tr$	Faktor zur Korrektur von Lichtstreuung
TB	Thymolblau
Tris	2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol
uNADW	<i>upper North Atlantic Deep Water</i> - oberes Nordatlantisches Tiefenwasser
VFZW	<i>Vema Fracture Zone Water</i> - Vemabruchzonenwasser
WOCE	<i>World Ocean Circulation Experiment</i>

## 1 Einleitung

Den Rahmen dieser Arbeit gibt der *Sonderforschungsbereich 460* mit dem Titel *Dynamik Thermohaliner Zirkulationsschwankungen* vor. Der Forschungsbereich untersucht die Schwankungen der Wassermassenbildungs- und Transportprozesse im subpolaren Nordatlantik. Er soll zum Verständnis der Bedeutung der Prozesse für die thermohaline Umwälzbewegung und der ozeanischen Aufnahme des anthropogenen CO<sub>2</sub>-Signals beitragen. Mit dem Übergang von Warm- zu Kaltwassersphäre geht eine Löslichkeitszunahme des Oberflächenwassers für atmosphärisches CO<sub>2</sub> einher, der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Seewassers wird dabei bis zum Zeitpunkt der Subduktion durch Phasentransferprozesse geprägt.

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit steht das anthropogene CO<sub>2</sub>. Anthropogenes CO<sub>2</sub> bezeichnet den Teil an CO<sub>2</sub>, der seit Beginn der industriellen Revolution durch menschliche Aktivitäten zusätzlich in die Atmosphäre freigesetzt wurde (d. h. im Einzelnen durch Verbrennung fossiler Energieträger, Änderung der Landnutzung, Zementherstellung usw.). Die Vorstellung des Themas zum Beispiel beim ‚Tag der offenen Tür‘ zeigt bei Personen mit chemischer Vorbildung häufig eine Skepsis gegenüber dem Begriff des anthropogenen CO<sub>2</sub>. Dieses erfolgt mit der Begründung, dass sich anthropogenes CO<sub>2</sub> von seinen Eigenschaften her wohl kaum von anderem, natürlichem CO<sub>2</sub> unterscheide. Auch wenn aus isotochemischer Sicht eine Unterscheidung durch Abreicherung von <sup>13</sup>C im atmosphärischen <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C-Verhältnis möglich ist, trifft die Aussage doch den Kern bezüglich der analytischen Anforderungen zur Detektion von anthropogenem CO<sub>2</sub>.

Die Größe der ‚aktiven‘ Kohlenstoffreservoir in der terrestrischen Biosphäre/Boden, der Atmosphäre und dem Ozean betragen das 200- bis 250-fache der Menge an bis dato freigesetztem anthropogenem CO<sub>2</sub>. Der Ozean stellt mit über 90 Prozent das größte der Reservoir dar und verdient daher besondere Beachtung für bilanzierende Betrachtungen. Gleichzeitig zeigt die relative Gegenüberstellung das letztlich nur recht kleine anthropogene Signal im Reservoir Ozean. Vor dem Hintergrund der schweren Unterscheidbarkeit von ‚natürlichem‘ und ‚anthropogenem‘ CO<sub>2</sub> stellen sich also bei der Erfassung des anthropogenen Anteils hohe Ansprüche sowohl an die chemisch-analytischen Messverfahren, als auch an die Konzepte zur Separation des gesuchten Signals.

In der vorliegenden Arbeit war zunächst ein spektrophotometrisches pH-Messsystem für den Einsatz auf See zu entwickeln. Das System sollte die Voraussetzung für die Gewinnung eines

hochwertigen hydrographisch-chemischen Datensatzes bilden, auf dessen Basis zwei gebräuchliche Separationstechniken (Chen und Millero, 1979 u. Poisson und Chen, 1987; Gruber et al., 1996) zur Bestimmung von anthropogenem  $\text{CO}_2$  evaluiert und verglichen werden sollten. Zudem war unter Zuhilfenahme historischer Datensätze zu untersuchen, ob eine  $\text{CO}_2$ -Zunahme auf kürzeren Zeitskalen von ein bis zwei Dekaden separiert werden kann.

Die Entwicklung eines automatisierten spektrophotometrischen Systems zur diskreten pH-Bestimmung wird zusammen mit den Ergebnissen methodischer Tests, Experimenten und Untersuchungen im Kapitel 'Thermodynamische Berechnungen und chemisch-analytische Verfahren' beschrieben (vgl. 3.2). Die methodische Entwicklung des Systems ist ein wesentlicher Teil und Ergebnis dieser Arbeit. Ein entsprechend adäquates System ist in der Literatur bisher nicht beschrieben. Der Ergebnisteil der Arbeit zeigt eine Übersicht der pH-Daten aus den durchgeführten Messkampagnen.

Die Darstellung zur Separation anthropogener  $\text{CO}_2$ -Signale erfolgt zunächst unkritisch nach den Anweisungen von Poisson und Chen (1987) und Gruber et al. (1996). Die sorgfältige Evaluation der Techniken im Kapitel 'Ergebnisse und Diskussion' ergibt für den Ansatz von Poisson und Chen (1987) verbesserungswürdige Parametrisierungen. Als Konsequenz werden im Weiteren Verbesserungen für das Verfahren gesucht, welche die ursprünglichen Annahmen und Ideen unberührt lassen. Das Ergebnis ist ein modifiziertes Berechnungsverfahren auf Basis von Chen und Millero (1979) und Poisson und Chen (1987) auf das gleichwertig und kapitelübergreifend mit den anderen Separationstechniken eingegangen wird.

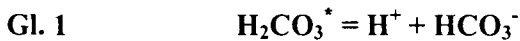
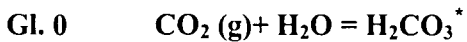
Die Bestimmung dekadischer  $\text{CO}_2$ -Zunahmen aus einem aktuellen und einem historischen Datensatz ist ein junges Forschungsvorhaben. Wallace (1995) schlägt dafür die Anwendung der multiplen linearen Regressionsanalyse vor. In dieser Arbeit wird versucht, die Grundzüge der Analyse noch einmal klar darzulegen und für den subpolaren Nordatlantik zweckmäßige Parametrisierungen zu finden. Es wird weiterhin versucht, ein Instrumentarium zur Evaluation der Aussagekraft der Regressionsanalyse zu erarbeiten und anzuwenden. Darauf basierend wird eine bisher noch nicht publizierte konzeptionelle Weiterentwicklung der multiplen linearen Regressionsanalyse vorgeschlagen, deren Anwendung bei Vorhandensein von zwei großräumigen Feldstudien möglich ist.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Das ozeanische Karbonatsystem

#### 2.1.1 Das Kohlensäuregleichgewicht im Meerwasser

Zur Beschreibung des Kohlensäuregleichgewichtes im Meerwasser lassen sich die folgenden Gleichungen zu Grunde legen:



Die zu den Gleichungen gehörenden scheinbaren Gleichgewichtskonstanten werden analog der Nummerierung mit  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  bezeichnet. Gl. 0 ist eine üblicherweise verwendete Kurzform aus zwei Gleichgewichten: dem Gleichgewicht der unimolekularen Phasendurchtrittreaktionen von gasförmigem  $\text{CO}_2$  und physikalisch gelöstem  $\text{CO}_2$ ; und dem Gleichgewicht des physikalisch gelösten  $\text{CO}_2$  mit der eigentlichen Kohlensäure. Durch die schnelle Dissoziation der Kohlensäure ist das Speziesverhältnis von physikalisch gelöstem  $\text{CO}_2$  und Kohlensäure etwa 650/1, so dass eine Zusammenfassung der beiden Spezies in  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  in Gl. 0 erfolgen kann. Neben der physikalischen Lösung von gasförmigem  $\text{CO}_2$  sind zum Verständnis des marinen Karbonatsystems im Meerwasser gelöste Karbonatsalze zu berücksichtigen. Ein relativ konstanter alkalischer pH um 8 ( $\pm 0.3$ ) begründet sich dabei in einem sehr stabilen Puffersystem von Karbonat- und Hydrogenkarbonationen bei Speziesverhältnissen von  $\text{H}_2\text{CO}_3^* : \text{HCO}_3^- : \text{CO}_3^{2-}$  zu  $\sim 1 : 110 : 10$ .

#### 2.1.2 Definitionen

Die chemisch-analytische Beschreibung des Karbonatsystems basiert auf vier (sechs) Parametern, deren Definition im Folgenden gegeben ist:

1. Titrations- oder Gesamtalkalinität ( $A_T$ ): Die Titrationsalkalinität ist bestimmt durch den Teil an Basen, welcher bei der Titration mit einer starken Säure titrierbar ist. Der Endpunkt der Titration ist so festgelegt, dass alle Karbonatspezies vollständig protoniert sind. Bei 25 °C bedeutet das eine Protonenaufnahme für alle Säuren mit einem  $pK_S$ -Wert  $\geq 4.5$  und aller Basen

mit einem  $pK_B$ -Wert  $\geq 4.5$  (Dickson, 1981). Die Moleäquivalente der zur Titration benötigten  $H^+$ -Ionen ist als Titrations- oder Gesamtalkalinität definiert und lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\text{Gl. 3} \quad A_T = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [SiO(OH)_3^-] - [H^+] - [H_3PO_4] + [HPO_4^{2-}] + 2 [PO_4^{3-}] + [\text{organische basische Spurenstoffe}]$$

Karbonatalkalinität ( $A_C$ ): Die Karbonatalkalinität ist der Teil an der Gesamtalkalinität, der auf die Karbonat- und Hydrogenkarbonatspezies zurückzuführen ist:

$$\text{Gl. 4} \quad A_C = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}]$$

2. Gesamter gelöster anorganischer Kohlenstoff oder Gesamtkarbonat ( $C_T$ ): Der gesamte gelöste anorganische Kohlenstoff ist als die Summe aller anorganischer Kohlensäurespezies definiert:

$$\text{Gl. 5} \quad C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

3. Kohlendioxidpartialdruck ( $pCO_2$ ) und Fugazität von  $CO_2$  ( $fCO_2$ ): Der dem Molenbruch von Kohlendioxid entsprechende Teil am Gesamtgasdruck ist als Kohlendioxidpartialdruck definiert:

$$\text{Gl. 6} \quad pCO_2 = x_{CO_2} \cdot p_{ges}$$

Der Kohlendioxidpartialdruck einer Flüssigkeit wird folglich erst im Kontakt mit einer Gasphase wirksam. Dabei findet über die Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes (d.h. bis zum Ausgleich der chemischen Potentiale) ein Nettofluss von  $CO_2$  statt. Ist kein Nettofluss mehr zu beobachten, ist der Partialdruck in der Flüssigkeit gleich dem der Gasphase. Die Fugazität von  $CO_2$  berücksichtigt das nicht-ideale Verhalten von realen Gasen. Für alle Gasteilchen werden Wechselwirkungen untereinander angenommen, und der Gasdruck kann z.B. in Form einer Virialgleichung dargestellt werden (Weiss, 1974). Die Abweichung zwischen  $pCO_2$  und  $fCO_2$  in Luft sind bei 1 atm ca. 0.4%.

Skala nach dem <i>National Bureau of Standards</i>	$pH_{NBS} = -\lg a_{H_3O^+}$
<i>Freie Skala</i>	$pH_F = -\lg[H^+]$
<i>Totale Skala</i>	$pH_T = -\lg([H^+] + [HSO_4^-])$
<i>Seewasser Skala</i>	$pH_{SWS} = -\lg([H^+] + [HSO_4^-] + [HF])$

**Tab. 1: gebräuchliche pH-Wertdefinitionen im marinen Milieu**

4. pH: Der pH ist ein logarithmisches Maß für die Wasserstoffionenkonzentration in wässriger Lösung. Im marinen Milieu sind verschieden Algorithmen als Definition gebräuchlich, welche im Einzelnen durch Indizes gekennzeichnet werden und in Tab. 1 aufgeführt sind.

Für quantitative Betrachtungen werden ausschließlich Konzentrationsskalen verwendet, da somit für die Berechnung im Karbonatsystem eine Umrechnung von Ionenaktivität auf Ionenkonzentration entfällt. Die verschiedenen Konzentrationsskalen reflektieren die unterschiedlichen Zusammensetzungen der künstlichen Seewasserpuffer für die jeweilige Skalen-Kalibrierung. Welche Konzentrationsskala verwendet wird hängt von den Genauigkeitsanforderungen an den pH-Wert ab. So birgt beispielsweise der Wechsel von der genaueren *Seewasser Skala* auf die *Totale Skala* zusätzliche Unsicherheiten von etwa 0.0003 pH-Einheiten. Im Rahmen dieser Arbeit ist ausschließlich mit der *Totalen Skala* gearbeitet worden, für detaillierte Ausführungen über die Verwendung der Skalen sei auf Friis (1997) verwiesen.

### 2.1.3 Stand der Forschung

#### Chemische Analytik

Die analytischen Bestimmungen des Karbonatsystems sind bis Anfang der 90er Jahre sehr uneinheitlich durchgeführt worden. Dieses betrifft die analytischen Methoden, wie auch die den Bestimmungen zu Grunde liegenden Definitionen und Parametrisierungen einzelner Karbonatparameter. Für  $A_T$ -Messungen sind lange Zeit zwei leicht voneinander abweichende Definitionen nebeneinander verwendet worden. Die oben beschriebene neuere Definition (Dickson, 1981) berücksichtigt dabei Phosphatspezies, die ältere Definition (Dyrssen und Sillen, 1967) sieht demgegenüber davon ab. Für die pH-Messungen gilt im Prinzip Ähnliches. Die Einführung der (gut ineinander umrechenbaren) Seewasserskalen hat nicht alsbald zu ihrer ausschließlichen Verwendung geführt, obwohl die konzeptionell veraltete Aktivitätsskala (vgl. Tab. 2) Unsicherheiten von mindestens 0.005 pH-Einheiten in sich birgt (Lewis und Wallace, 1998). Die genaue



Parameter	Genauigkeit	Reproduzierbarkeit
$A_T$	$\pm 4 \mu\text{mol/kg}$	$\pm 2 \mu\text{mol/kg}$
$C_T$	$\pm 2 \mu\text{mol/kg}$	$\pm 1 \mu\text{mol/kg}$
$pH$	$\pm 0.002$	$\pm 0.0004$
$pCO_2$	$\pm 2 \mu\text{atm}$	$\pm 0.5 \mu\text{atm}$

**Tab. 2: Abschätzung erreichbarer Genauigkeit und Reproduzierbarkeit für die verschiedenen Karbonatparameter nach Millero et al. (1993) [vgl. Text].**

$C_T$ -Messung ist erst mit der Ablösung von potentiometrischen durch coulometrische Messtechniken (Johnson et al., 1985) zu erreichen gewesen.

Eine weitgehende Vereinheitlichung der Methoden und Definitionen ist mit dem *Handbook of methods for the analysis of various parameters of the carbon dioxide system in sea water* zwischen 1991 und 1994 (DOE, 1991; DOE, 1994) zu beobachten. Zudem führt die internationale Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien der *Scripps Institution of Oceanography* (Dickson, 1990a) für  $C_T$  (ab 1990) und für  $A_T$  (ab 1995) zu einer enormen Steigerung der Datenqualität und zu sinnvollen Standardisierungen. Eine Abschätzung derzeit erreichbarer Genauigkeiten und Reproduzierbarkeiten ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Zu Tab. 2 ist anzumerken, dass der Begriff der Genauigkeit in seiner eigentlichen Bedeutung – der Abweichung vom wahren Wert – im Vokabular der marinen  $CO_2$ -Gemeinde etwas unpräzise verwendet wird. Die Genauigkeit wird hier vielmehr über eine Art analytische Langzeitreproduzierbarkeit an zertifizierten Referenzmaterialien definiert. Für coulometrisch bestimmte  $C_T$  stimmen beide Begriffe recht gut überein, für die konzeptionell definierten Parameter  $A_T$  und  $pH$  ist dieses allerdings anders zu bewerten, da mit den Konzepten mehr oder minder viele modellhafte Vorstellungen und thermodynamische Annahmen verbunden sind (vgl. 3.2.3.5), die in Aufstellungen wie der von Millero et al. (1993) nicht deutlich werden.

### Thermodynamische Konsistenz

Das Karbonatsystem ist unter idealen Bedingungen, d. h. für ein System mit ausschließlicher Gültigkeit aller oben genannter Parameterdefinitionen und der Annahme 100-prozentig genauer Parameterbestimmungen (hierbei Genauigkeit im eigentlichen Sinne), bei Kenntnis von zwei Karbonatparametern bereits vollständig bestimmt. So legt beispielsweise der  $pH$  das Speziesverhältnis des Kohlensäuregewichtes fest und  $C_T$  die Summe der Karbonatspezies. Hieraus lässt sich mit den Definitionen direkt auf  $A_T$  und auch  $pCO_2$  zurückschließen.



Für den realen Fall sind Abweichungen von diesem Idealfall festzustellen, die als thermodynamische Inkonsistenzen bei der analytischen Bestimmung von mehr als zwei Parametern zu beobachten sind. Die Abweichungen von berechneten und gemessenen Werten begründen sich

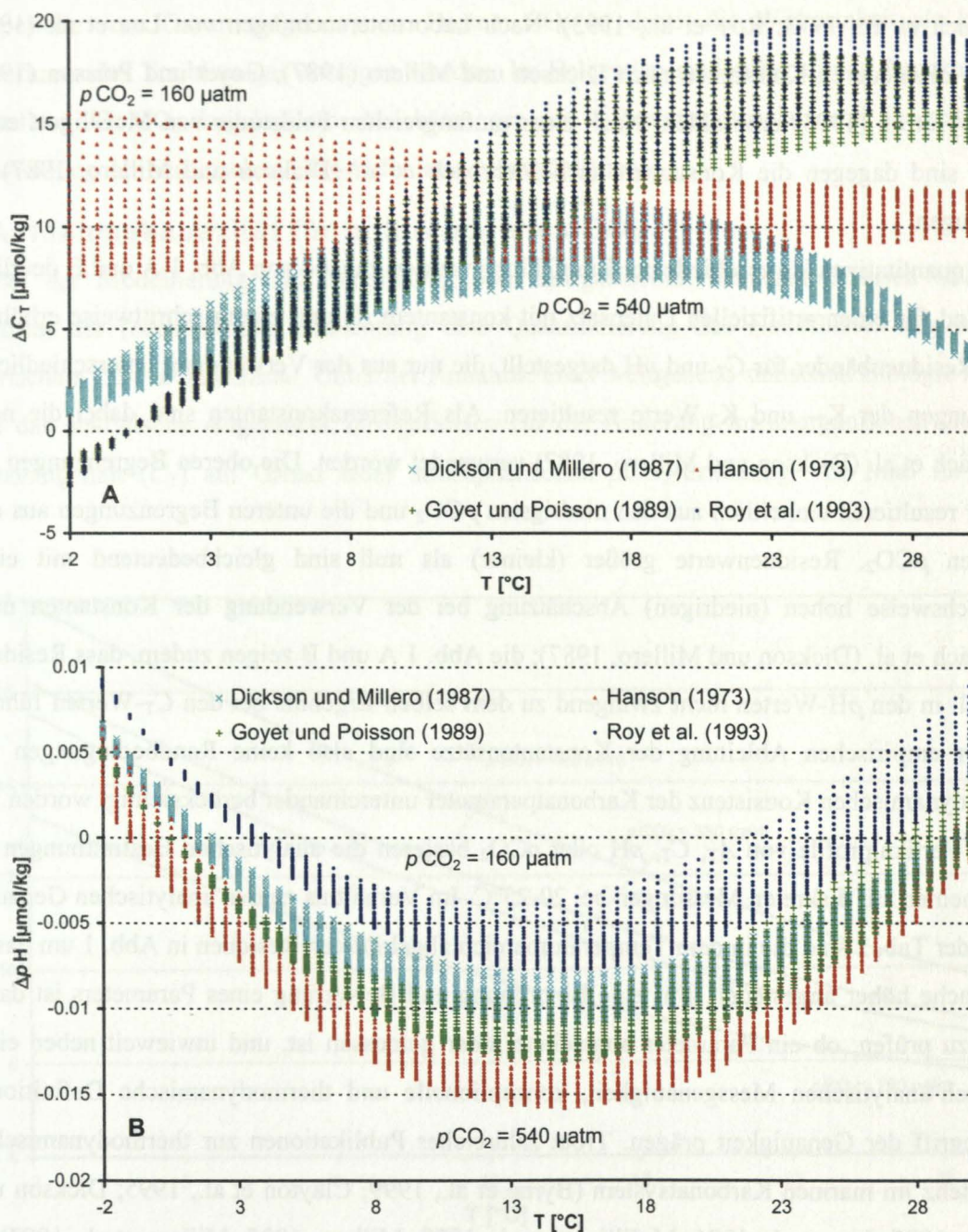


Abb. 1: Residuen von berechneten  $C_T$ - und  $pH$ -Werten [ $A_T = 2300 \mu\text{mol/kg}$ ,  $p\text{CO}_2 = 160$ - $180$ -...- $540 \mu\text{atm}$ ] bei Verwendung des Konstantensatzes nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1997) und dem jeweils angegebenen Konstantensatz [vgl. Text].

in fehlerbehafteten Gleichgewichtskonstanten, den oben erwähnten konzeptionellen Abweichungen einzelner Parameter in realem Seewasser und die unter Tab. 2 aufgeführten Messungenauigkeiten. Bei der Auswahl der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  besteht eine Vielzahl von Möglichkeiten (Dickson und Millero, 1987; Goyet und Poisson, 1989; Hanson, 1973; Mehrbach et al., 1973; Roy et al., 1993). Nach Laboruntersuchungen von Lee et al. (1996) werden die neueren Konstanten nach Dickson und Millero (1987), Goyet und Poisson (1989) und Roy et al. (1993) empfohlen. Nach einer umfangreichen Feldstudie von McElligott et al. (1998) sind dagegen die Konstanten nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987) zu bevorzugen.

Die quantitativen Unterschiede der Empfehlung werden anhand von Abb. 1 A und B deutlich. Hier sind für einen artifiziellen Datensatz mit konstantem  $A_T$  und einem schrittweise erhöhten  $pCO_2$  Residuenbänder für  $C_T$  und  $pH$  dargestellt, die nur aus der Verwendung unterschiedlicher Ableitungen der  $K_1$ - und  $K_2$ -Werte resultieren. Als Referenzkonstanten sind dabei die nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987) verwendet worden. Die oberen Begrenzungen der Bänder resultieren einheitlich aus den niedrigsten  $pCO_2$  und die unteren Begrenzungen aus den höchsten  $pCO_2$ . Residuenwerte größer (kleiner) als null sind gleichbedeutend mit einer vergleichsweise hohen (niedrigen) Abschätzung bei der Verwendung der Konstanten nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987); die Abb. 1 A und B zeigen zudem, dass Residuen von null in den  $pH$ -Werten nicht zwingend zu dem selben Ergebnis bei den  $C_T$ -Werten führen. Bei der empirischen Ableitung der Konstantensätze sind also keine Randbedingungen zur thermodynamischen Konsistenz der Karbonatparameter untereinander berücksichtigt worden.

Für Vertikalprofile von  $A_T$ ,  $C_T$ ,  $pH$  oder  $pCO_2$  basieren die analytischen Bestimmungen im Allgemeinen auf diskreten Messungen bei 20-25°C. Im Verhältnis zu den analytischen Genauigkeiten der Tab. 2 sind die in dem Temperaturbereich abgebildeten Residuen in Abb. 1 um das 2- bis 5-fache höher angesiedelt. Für eine Einordnung und Bewertung eines Parameters ist daher genau zu prüfen, ob ein Parameter abgeleitet oder gemessen ist, und inwieweit neben einer chemisch-analytischen Messgenauigkeit, konzeptionelle und thermodynamische Definitionen den Begriff der Genauigkeit prägen. Trotz zahlreicher Publikationen zur thermodynamischen Konsistenz im marinen Karbonatsystem (Byrne et al., 1999; Clayton et al., 1995; Dickson und Millero, 1987; Lee et al., 1996; McElligott et al., 1998; Millero, 1995; Millero et al., 1993) ist eine in diesem Sinne zusammenfassende Darstellung in der veröffentlichten Literatur nicht zu finden.



## 2.2 Wichtige Aspekte zum Nettofluss von atmosphärischem $\text{CO}_2$ in den Ozean

Seit Beginn der Industriellen Revolution hat sich der atmosphärische  $p\text{CO}_2$  von etwa 280  $\mu\text{atm}$  auf  $\sim 370$   $\mu\text{atm}$  erhöht. Schätzungsweise 30-40 Prozent des anthropogen freigesetzten  $\text{CO}_2$  aus überwiegend fossilen Energieträgern, Brandrodung und Zementherstellung wurden in dieser Zeitperiode vom Ozean aufgenommen. Diesem  $\text{CO}_2$  ist damit die Wirksamkeit als klima- beeinflussendes Treibhausgas entzogen worden. Im Folgenden sind daher einige Aspekte zum Nettofluss von  $\text{CO}_2$  dargelegt, um Abschätzungen des Aufnahmepotenzials und der zeitlichen Entwicklung der ozeanischen  $\text{CO}_2$ -Aufnahme zu ermöglichen.

### Aufnahmekapazität für anthropogenes $\text{CO}_2$

Bei der Modellierung und Berechnung von anorganischen Kohlenstoffflüssen steht im Zentrum der (ozeanischen) Betrachtung eine Quantifizierung des Nettoflusses von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  in den Ozean. Unter der Annahme einer weitgehend statischen Biologie richtet sich das analytische Augenmerk infolgedessen auf die Änderung im anorganischen Gesamtkarbonatgehalt ( $C_T$ ) auf Grund einer atmosphärischen  $p\text{CO}_2$ -Erhöhung. Als Maß für diese

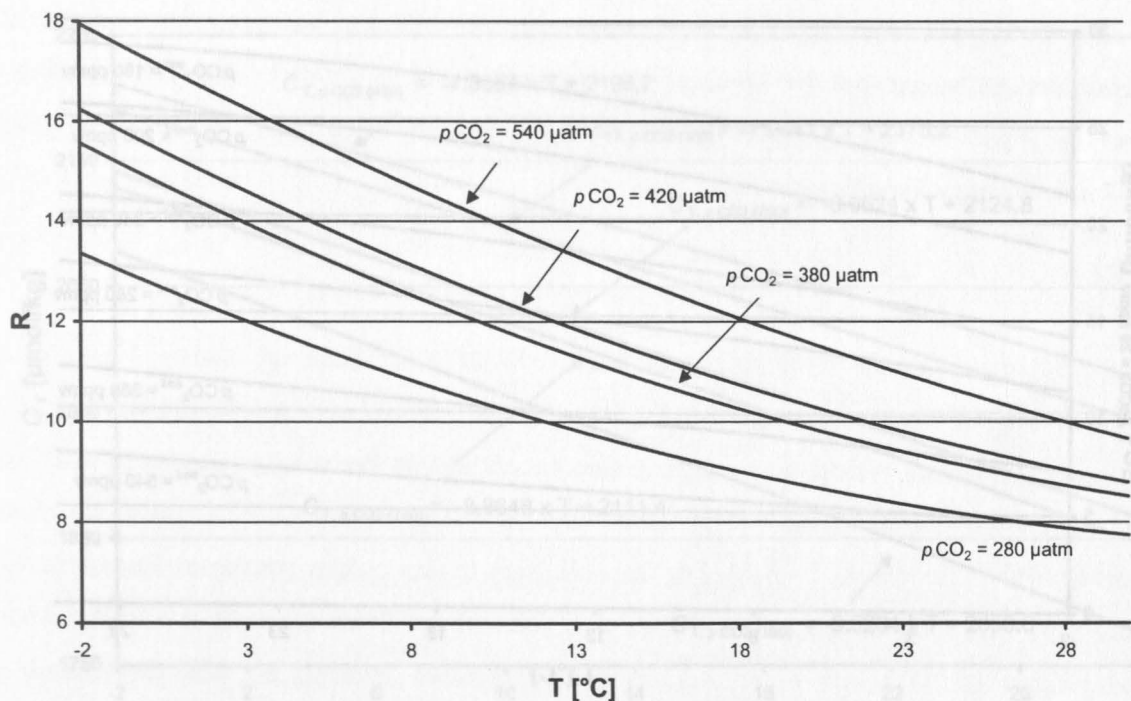


Abb. 2: Änderung des Pufferfaktors ( $R$ ) mit der Temperatur für verschiedene Partialdrucke. Die Berechnung der Funktionen erfolgte mit konstanten  $A_T$  von 2300  $\mu\text{mol/kg}$  bei jeweiligen  $\Delta p\text{CO}_2$  von 20  $\mu\text{atm}$ .

Änderung wird häufig der statische Revelle- oder Pufferfaktor (R) hinzugezogen (Broecker et al., 1979; Sundquist et al., 1979):

$$\text{Gl. 7} \quad R = \frac{\Delta p\text{CO}_2 / p\text{CO}_2}{\Delta C_T / C_T}$$

Der Revellefaktor ist rein thermodynamisch definiert und lässt sich somit für zwei gegebene Karbonatparameter berechnen. Unter der Annahme, dass die Alkalinität auf dekadischen Zeitskalen von menschlichen Aktivitäten unbeeinflusst bleibt (vgl. 6.1) sind die Pufferfaktoren bei  $\text{CO}_2$ -Partialdruckerhöhungen für verschiedene  $p\text{CO}_2$ -Werte der Ozeanoberfläche sehr gut absehbar (Abb. 2). Große R sind nach Gl. 7 gleichbedeutend mit einer relativ niedrigen Aufnahmekapazität für 'zusätzliches' atmosphärisches  $\text{CO}_2$ . Ein Ansteigen des Revellefaktors mit einem Temperaturabfall begründet sich in einem hohen  $C_T$ -Wert, die physikalische Löslichkeit für  $\text{CO}_2$  nimmt durchaus zu. Verdeutlicht werden kann dieser Sachverhalt, durch Umformung von Gl. 7 nach  $\Delta C_T$ :

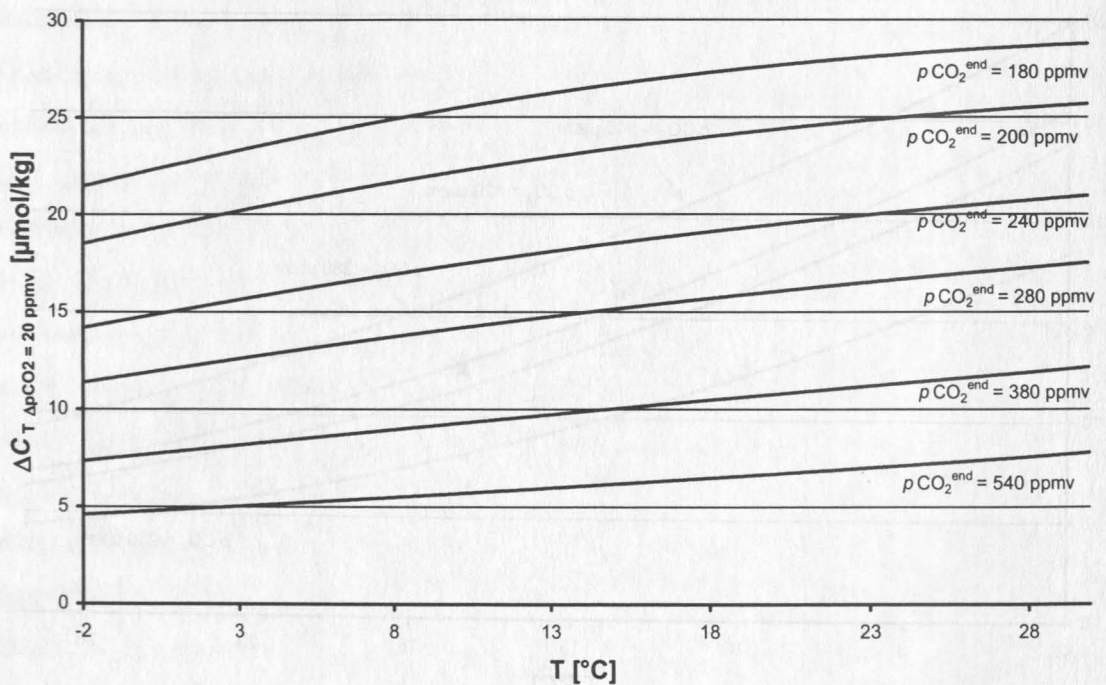


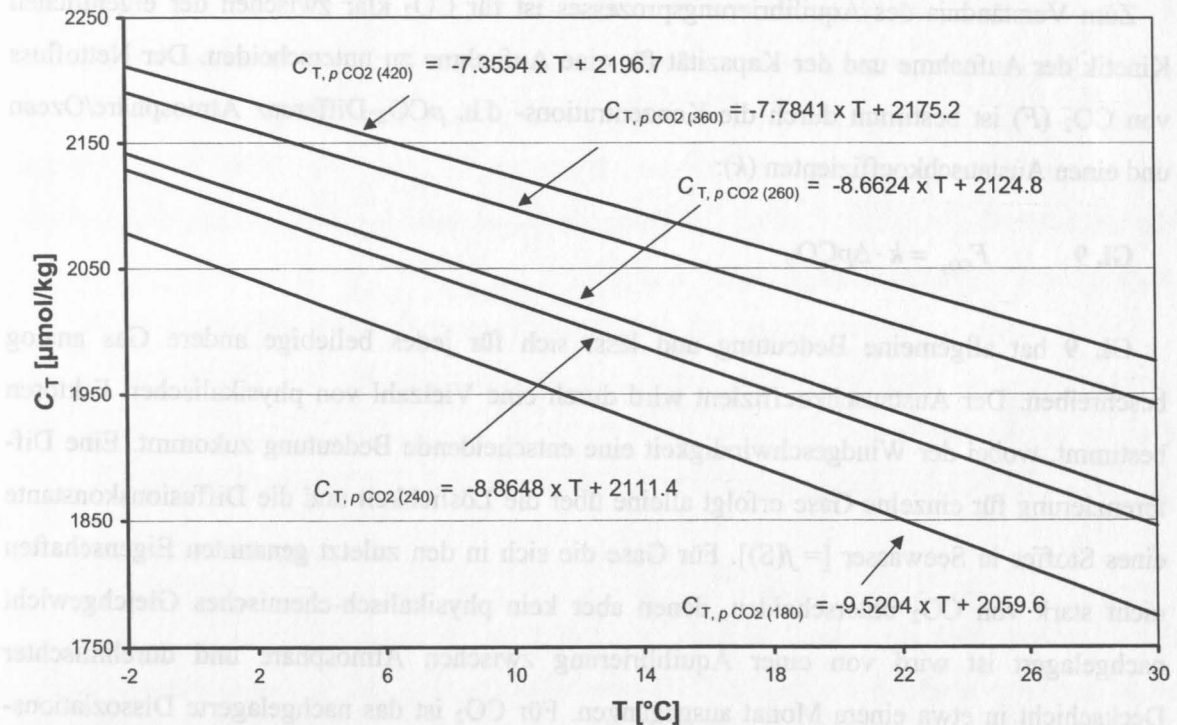
Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der  $C_T$ -Zunahme im Oberflächenwasser auf Grund einer  $p\text{CO}_2$ -Erhöhung um  $20 \mu\text{atm}$ , dargestellt für verschiedene  $p\text{CO}_2$ -Werte [vgl. Text].

**Gl. 8** 
$$\Delta C_T = \frac{\Delta p\text{CO}_2 \cdot C_T}{p\text{CO}_2 \cdot R}$$

Die Anwendung von Gl. 8 auf einen artifiziellen Datensatz mit konstantem  $A_T$  [= 2300  $\mu\text{mol/kg}$ ] ist in Abb. 3 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit für eine zusätzliche  $C_T$ -Aufnahme ist sehr viel schwächer ausgeprägt als aus Abb. 2 zu vermuten. Auffallend ist auch eine deutliche Abnahme der  $\Delta C_T$ -Aufnahmekapazität bei konstanter  $p\text{CO}_2$ -Erhöhung um 20  $\mu\text{atm}$  bei höheren  $p\text{CO}_2$ -Werten. Nimmt die  $C_T$ -Konzentration bei einer  $p\text{CO}_2$  Erhöhung von 160 auf 180  $\mu\text{atm}$  noch um  $\sim 25$   $\mu\text{mol/kg}$  zu, so beträgt die zusätzliche Aufnahme bei einer  $p\text{CO}_2$  -Erhöhung von 520 auf 540  $\mu\text{atm}$  gerade noch  $\sim 6$   $\mu\text{mol/kg}$ .

### Größenordnungen ausgewählter Flüsse

Die Bedeutung des Revellefaktors zur Quantifizierung von  $\text{CO}_2$ -Flüssen ist vor dem Hintergrund anthropogener  $\text{CO}_2$ -Freisetzung in die Atmosphäre offensichtlich. Dennoch bestimmen die natürlichen Löslichkeitsmechanismen die anorganischen Kohlenstoffflüsse von der Atmosphäre in den Ozean in sehr viel stärkerem Maße. Die im Allgemeinen als ‚physikalische Pumpe‘



**Abb. 4: Temperaturabhängigkeit von  $C_T$  für verschiedenen  $p\text{CO}_2$  (in  $\mu\text{atm}$ ) [ $A_T^{\text{const.}} = 2300$   $\mu\text{mol/kg}$ ].**



umrissene logische Einheit, bezeichnet dabei den an Temperaturänderungen gekoppelten Fluss von  $\text{CO}_2$  bei dem Übergang von Warm- zu Kaltwassersphäre. Der ozeanische Wärmetransport von niederen in hohe Breiten führt zu einer Abkühlung des Oberflächenwassers in der Größenordnung von 20 K. Die physikalische Löslichkeit für  $\text{CO}_2$  nimmt bei dieser Abkühlung zu. Die Temperaturabhängigkeit des  $C_T$ -Gehaltes ist für verschiedene Gleichgewichts- $p\text{CO}_2$  des Oberflächenwassers in Abb. 4 dargestellt. Daraus ergibt sich für ein hypothetisches Wasserpaket ‚ohne Biologie‘ mit einem  $p\text{CO}_2$  von 260  $\mu\text{atm}$  und einem  $A_T$  von 2300  $\mu\text{mol/kg}$ , das überall im Gleichgewicht mit der darüber liegenden Atmosphäre ist, bei einer Temperaturabnahme von 25 auf 5°C eine  $C_T$ -Zunahme von etwa 175  $\mu\text{mol/kg}$ . Für einen Gleichgewichts- $p\text{CO}_2$  von 360  $\mu\text{atm}$  ergibt sich eine geringere  $C_T$ -Zunahme von etwa 155  $\mu\text{mol/kg}$ . Diese aus Abb. 4 zu erkennende Abnahme der Temperaturabhängigkeit von  $C_T$  mit zunehmendem Partialdruckniveau reflektiert abnehmende Aufnahmekapazitäten für anthropogenes  $\text{CO}_2$  von warmen zu kalten Regionen (also von niederen zu höheren Breiten). Im Vergleich zu den vorher angeführten Größenordnungen, resultiert aus einer ‚anthropogenen‘  $p\text{CO}_2$ -Änderung von 260 auf 360  $\mu\text{atm}$  für Temperaturen um 5°C, ein  $C_T^{\text{ant}}$ -Signal 55  $\mu\text{mol/kg}$ .

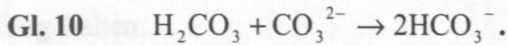
### Äquilibrierungsprozess im marinen System

Zum Verständnis des Äquilibrierungsprozesses ist für  $\text{CO}_2$  klar zwischen der eigentlichen Kinetik der Aufnahme und der Kapazität für eine Aufnahme zu unterscheiden. Der Nettofluss von  $\text{CO}_2$  ( $F$ ) ist bestimmt durch die Konzentrations- d.h.  $p\text{CO}_2$ -Differenz Atmosphäre/Ozean und einen Austauschkoeffizienten ( $k$ ):

$$\text{Gl. 9} \quad F_{\text{CO}_2} = k \cdot \Delta p\text{CO}_2$$

Gl. 9 hat allgemeine Bedeutung und lässt sich für jedes beliebige andere Gas analog beschreiben. Der Austauschkoeffizient wird durch eine Vielzahl von physikalischen Faktoren bestimmt, wobei der Windgeschwindigkeit eine entscheidende Bedeutung zukommt. Eine Differenzierung für einzelne Gase erfolgt alleine über die Löslichkeit und die Diffusionskonstante eines Stoffes in Seewasser [=  $f(S)$ ]. Für Gase die sich in den zuletzt genannten Eigenschaften nicht stark von  $\text{CO}_2$  unterscheiden, denen aber kein physikalisch-chemisches Gleichgewicht nachgelagert ist wird von einer Äquilibrierung zwischen Atmosphäre und durchmischter Deckschicht in etwa einem Monat ausgegangen. Für  $\text{CO}_2$  ist das nachgelagerte Dissoziationsgleichgewicht zu bedenken. Dieses Gleichgewicht erhöht die Aufnahmekapazität für  $\text{CO}_2$  ohne einen direkten Einfluß auf die Austauschkinetik zu haben. In erster Näherung ist die Kapazität

für 'zusätzliches'  $\text{CO}_2$  davon abhängig, ob physikalisch gelöstes  $\text{CO}_2$  über die Kohlensäure mit Karbonationen nach folgender Reaktionsgleichung reagieren kann:



Die Menge der vorhandenen Karbonationen bestimmt weitgehend die Kapazität der Aufnahme und ist die molekulare Begründung für einen sich ändernden Revellefaktor. Vor dem Hintergrund einer begrenzten Menge an Karbonationen spiegelt die Formulierung der Gl. 10 die sich selbst erschöpfende Aufnahmekapazität für  $\text{CO}_2$  wider.



$$\text{Gl. 11} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \lg \left( \frac{R - s}{R} \right)$$



### 3 Thermodynamische Berechnungen und chemisch-analytische Verfahren

#### 3.1 Berechnungen im marinen Karbonatsystem

Für verschiedene Berechnungen und Darstellungen in dieser Arbeit sind nicht die originalen Messwerte verwendet worden, sondern auf Standardbedingungen umgerechnete Werte und Parameter. Das betrifft die allgemeine Angabe des  $pH_T$  bei 22°C, aber auch alle Berechnungen im marinen  $CO_2$ -System. Für die Berechnungen wurde das Programm CO2SYS (Lewis und Wallace, 1998) mit den scheinbaren Dissoziationskonstanten von Hydrogensulfat nach Dickson (1990b) und, soweit nicht anders angegeben, der Kohlensäure nach Weiss (1974) ( $K_0$ ) bzw. nach Mehrbach et al. (1973) ( $K_1$  und  $K_2$ ) verwendet. Die Mehrbachkonstanten entstammen einer überarbeiteten Version von Dickson und Millero (1987). Mit der Umrechnung zusammenhängende Einbußen an Genauigkeit werden an entsprechenden Stellen diskutiert.

#### 3.2 $pH_T$ -Messungen

##### 3.2.1 Spektrophotometrische Bestimmung

Das Prinzip der spektrophotometrischen  $pH$ -Messung ist Ende der achtziger Jahre in die marine  $CO_2$ -Analytik eingeführt worden (Byrne, 1987; Byrne et al., 1988) und wurde mit der Zeit immer weiter ausgebaut und beschrieben (Byrne und Breland, 1989; DOE, 1994; King und Kester, 1989; Wedborg et al., 1999). Im Folgenden wird daher nur kurz auf die physikalisch-chemischen Grundlagen eingegangen.

Die Bestimmungsmethode basiert auf den Absorptionsspektren eines  $pH$ -Indikators (Abb.5), welcher einen  $pK$ -Wert nahe dem ozeanischen  $pH$ -Mittelwert hat und zudem eine farbige Spezies in protonierter und deprotonierter Form besitzt. Aus dem Absorptionsverhältnis von unprotonierter und protonierter Indikatorform kann der  $pH$  wie folgt berechnet werden:

$$\text{Gl. 11} \quad pH_x = pK_{\text{Ind}} + \log \left( \frac{R - e_1}{e_2 - R e_3} \right)$$

Dabei ist  $R$  das Absorptionsverhältnis bei den Wellenlängen der maximalen Absorption von deprotonierter ( $\lambda_{\text{Ind}}^{\text{max}}$ ) und protonierter Form ( $\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}$ ). Die  $e$ -Werte sind Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten. Sie werden als Konstanten oder Funktionen der Temperatur beschrieben.

Für verschiedene pH-Indikatoren wie Phenolrot (PR) (Robert-Baldo et al., 1985), *meta*-Kresolpurpur (mCP) (Clayton und Byrne, 1993) und Thymolblau (TB) (Zhang und Byrne, 1996) sind  $pK$ -Werte und entsprechende  $\epsilon$ -Werte bestimmt worden. Die Ergebnisse in Tab. 3 festgehalten.

Ein schematischer Überblick über eine spektrophotometrische Messapparatur (d. h. das dieser Arbeit) ist in Abb. 6 gegeben. Für möglichst genaue pH-Bestimmungen werden die Absorptionsmessungen bzw. die Absorptionsverhältnisse für die Drift der Lichtquelle, die Lichtstreuung an Partikeln in der Probe und pH-Änderungen durch den Indikator selbst korrigiert. Drift und Streuung haben einen direkten Einfluss auf die Absorption. Die Driftkorrektur wird durch parallele spektroskopische Messungen an einem Referenzkanal ohne Küvette durchgeführt. Die Lichtstreuung an Partikeln wird am Messkanal durch Intensitätsmessungen auf einer nicht-absorbierenden Wellenlänge des Indikators ermittelt.

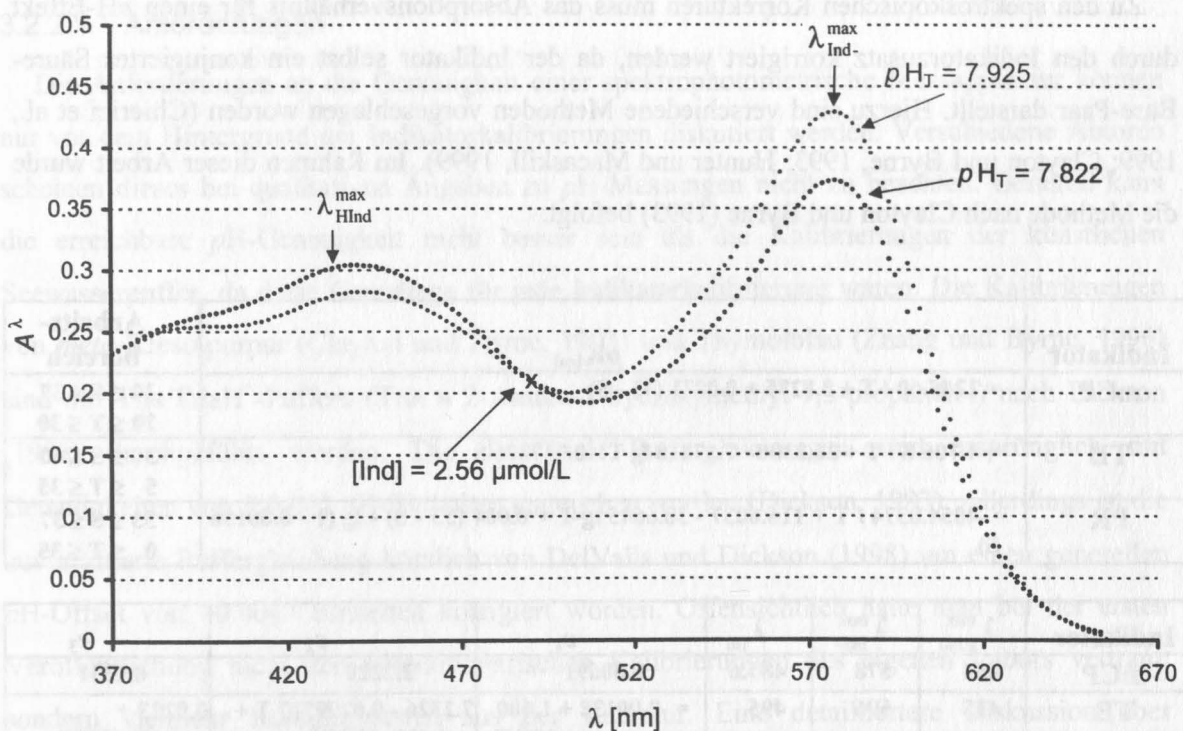


Abb. 5: Absorptionsspektren von  $2.56 \mu\text{mol/L}$  pH-Indikator (*meta*-Kresolpurpur) in zwei Seewasserproben mit unterschiedlichen pH. Aus dem Absorptionsverhältnis  $R$  bei  $\lambda_{\text{Ind}}^{\text{max}}$  und  $\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}$  lässt sich der pH ableiten. Der Schnittpunkt beider Kurven ist nur von der Indikatorkonzentration bestimmt (isosbestischer Punkt).

Zur Veranschaulichung des mathematischen Zusammenhänge ist beispielhaft die Berechnung der Absorption bei 434 nm ( $A^{434}$ ) dargestellt:

$$\begin{aligned} \text{Gl. 12} \quad A^{434} &= \lg \left( \frac{I_0^{434} \cdot D^{434} \cdot Tr^{695}}{I_{sp}^{434}} \right) \\ &= \lg I_0^{434} - \lg I_{sp}^{434} + \lg D^{434} + \lg Tr^{695} \end{aligned}$$

$$\text{Gl. 13} \quad D^{434} = I_{sp}^{434(\text{slave})} / I_0^{434(\text{slave})}$$

$$\text{Gl. 14} \quad Tr^{695} = I_{sp}^{695} / I_0^{695}$$

Dabei ist  $I$  die Lichtintensität,  $D$  der Faktor zur Driftkompensation und  $Tr$  der Korrekturfaktor für die Lichtstreuung (Transparenz). Der Indizes '0' und 'sp' stehen für Messungen 'ohne' bzw. 'mit' Indikator.

Zu den spektroskopischen Korrekturen muss das Absorptionsverhältnis für einen pH-Effekt durch den Indikatorzusatz korrigiert werden, da der Indikator selbst ein konjugiertes Säure-Base-Paar darstellt. Hierzu sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden (Chierici et al., 1999; Clayton und Byrne, 1993; Hunter und Macaskill, 1999). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode nach Clayton und Byrne (1993) befolgt.

Indikator	$pK_{\text{Ind}}$	Arbeitsbereich
mCP	$= 1245.69 / T + 3.8275 + 0.0021 (35 - S)$	$30 \leq S \leq 37$ $20 \leq T \leq 30$
TB	$= 4.706 S / T + 26.3300 - 7.17218 \lg T - 0.017316 S$	$30 \leq S \leq 40$ $5 \leq T \leq 35$
PR	$= -4054.8374 / T + 116.6037 - 38.6645 \lg T + 0.004 (35 - S) - \lg (1 - 0.00106 S)$	$33 \leq S \leq 37$ $0 \leq T \leq 35$

Indikator	$\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Ind-}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{iso}}$	$e_1$	$e_2$	$e_3$
mCP	434	578	487.6	0.00691	2.2220	0.1331
TB	435	596	495	$= -0.00132 + 1.600 \cdot 10^{-5} T$	$7.2326 - 0.0299717 T + 4.600 \cdot 10^{-5} T^2$	$0.0223 + 0.0003917 T$
PR	433	558	479.7	0.0038	2.6155	0.1234

$$e_1 : \varepsilon_{\text{HInd}}^{\lambda_{\text{Ind-}}^{\text{max}}} / \varepsilon_{\text{HInd}}^{\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}}$$

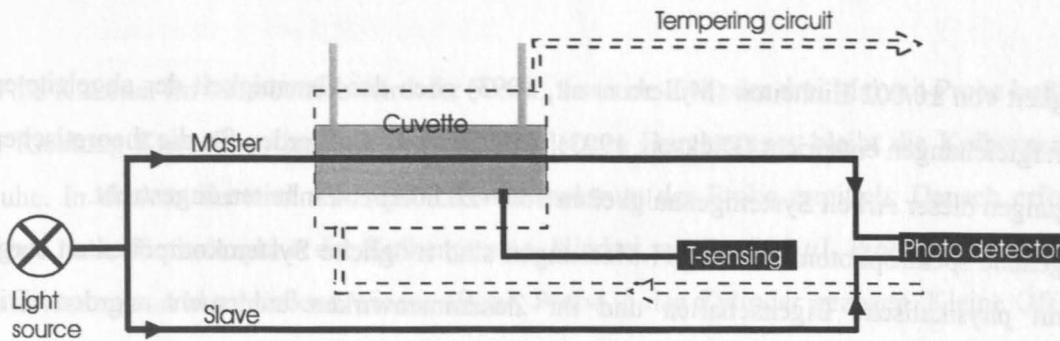
$$e_2 : \varepsilon_{\text{Ind-}}^{\lambda_{\text{Ind-}}^{\text{max}}} / \varepsilon_{\text{HInd}}^{\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}}$$

$$e_3 : \varepsilon_{\text{Ind-}}^{\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}} / \varepsilon_{\text{HInd}}^{\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}}$$

$\varepsilon_{\text{HInd}}^{\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}}$  : Extinktionskoeffizient der Spezies 'HInd' bei der Wellenlänge  $\lambda_{\text{HInd}}^{\text{max}}$

Tab. 3: Spezifikationen kalibrierter pH-Indikatoren, die Angabe der  $pK$  gilt für die totale Skala.





**Abb. 6: Schematischer Überblick der verschiedenen Komponenten des verwendeten pH-Systems: ein fiberoptisches Spektrophotometer mit Messkanal (master) und Referenzkanal (slave), einem Temperierkreislauf und einem Temperatursensor in der Küvette.**

### 3.2.2 Entwicklung eines spektrophotometrischen Messsystems

#### 3.2.2.1 Anforderungen

Die Anforderungen an die Genauigkeit einer spektrophotometrische Messapparatur können nur vor dem Hintergrund der Indikatorkalibrierungen diskutiert werden. Verschiedene Autoren scheinen dieses bei qualitativen Angaben zu  $pH$ -Messungen nicht zu beachten. Generell kann die erreichbare  $pH$ -Genauigkeit nicht besser sein als die Kalibrierungen der künstlichen Seewasserpuffer, da diese Grundlage für jede Indikatorkalibrierung waren. Die Kalibrierungen von *meta*-Kresolpurpur (Clayton und Byrne, 1993) und Thymolblau (Zhang und Byrne, 1996) sind mit Tris/TrisH<sup>+</sup>-Puffern (Tris  $\equiv$  2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol) nach Dickson (1993) durchgeführt worden. Die Tris/TrisH<sup>+</sup>-Puffergleichungen sind ursprünglich mit Genauigkeiten von  $\pm 0.002$   $pH$ -Einheiten angegeben worden (Dickson, 1993). Allerdings ist die zuvor zitierte Puffergleichung kürzlich von DelValls und Dickson (1998) um einen generellen  $pH$ -Offset von  $+0.0047$  Einheiten korrigiert worden. Offensichtlich hatte man bei der ersten Veröffentlichung nicht den potentiometrischen Kalibrierungen des eigenen Labors vertraut, sondern vielmehr Referenzwerten aus der Literatur. Eine detailliertere Diskussion über Einschränkungen und Abweichungen des gemessenen  $pH$  vom eigentlichen Wert wird in 3.2.3.2 gegeben.

Die analytischen Anforderungen für ein neues spektrophotometrisches  $pH$ -Messsystem orientieren sich in Genauigkeit und Reproduzierbarkeit an den Karbonatparametern  $C_T$ ,  $A_T$  und  $pCO_2$  (vgl. hierzu 2.1.3). Hierzu ist anzumerken, dass der in Tab. 2 angeführte Wert für die  $pH$ -

Genauigkeit von  $\pm 0.002$  Einheiten (Millero et al., 1993) eben der Genauigkeit der abgeleiteten  $pH$ -Puffergleichungen entspricht (Dickson, 1993). Auf dieser Basis werden für die theoretischen Überlegungen dieser Arbeit Systemgenauigkeiten von  $\sim \pm 0.002$   $pH$ -Einheiten angestrebt.

Für genaue spektrophotometrische  $pH$ -Messungen sind mögliche Systemkomponenten sorgfältig auf physikalische Eigenschaften und ihr Zusammenwirken untersucht worden. Die austauschbaren, modularen Komponenten sind bereits zuvor in Abb. 6 dargestellt worden. Für die Systemkomponenten Lichtquelle und der Photodetektor ist zu bedenken, dass diese im Allgemeinen nicht ideal aufeinander wirken, d. h. das vom Photodetektor abgebildete Spektrum, ist nicht äquivalent mit dem Emissionsspektrum der Lichtquelle. Auf Grund unterschiedlicher Photosensitivitäten bei verschiedenen Wellenlängen kann das Emissionsspektrum leicht verzerrt erscheinen. Für den Idealfall spektrophotometrischer Messungen sollte das Ausgangssignal am Detektor hohe und konstante Intensitäten über das gesamte Spektrum aufweisen. Mögliche Detektoren sind photosensitive Diodenarrays oder schnell abtastende Spektrophotometer mit Photomultipliern. Im Gegensatz zu Spektrophotometern mit Photomultipliern registrieren Diodenarrayphotometer das gesamte Spektrum simultan, hierbei aber bei reduzierter Sensitivität für kleinere Wellenlängen. Neben den physikalischen Aspekten wird beim Aufbau des  $pH$ -Systems auf Kompatibilität zu den spektrophotometrischen Systemen der Indikatorkalibrierungen geachtet. Für die Temperaturmessung gilt zu berücksichtigen, dass eine Unsicherheit von  $\pm 0.03$  K im Falle der Tris/TrisH<sup>+</sup>-Puffer zu Unsicherheiten in der  $pH$ -Bestimmung von  $\pm 0.001$  Einheiten führt.

### 3.2.2.2 Bauweise und Funktionsprinzip

Ein Überblick über das entwickelte vollautomatisierte  $pH$ -System ist in Abb. 7 gegeben. Das System besteht aus drei strukturellen Einheiten: der Probenverarbeitung, dem Temperierkreislauf und den sensorischen Elementen.

Die Probenverarbeitung gewährleistet eine vollständige Mischung, eine präzise Einstellung des Proben-/Indikatorvolumens und eine klare Probentrennung. Die Mischung von Probe und Indikator erfolgt in dem Glaszylinder einer Kolbenpumpe. Ein- und Ausgang der Pumpe stellt ein planares, totvolumenfeies Vier-Wege-Ventile am Fuße des Zylinders dar. Das Vier-Wege-Ventil ist so geschaltet, dass es zwei Eingänge und einen Ausgang hat, der vierte Weg ist unbelegt. Die Eingänge sind jeweils direkt mit Probe- und Indikatorlösung verbunden. Um den  $pH$  der Indikatorlösung konstant zu halten, wird die Lösung zum Schutz vor Gasaustausch in einer Glasspritze gehältert. Der Pumpenausgang führt über die Mischwendel und den Debubbler

in die Küvette. Im Messbetrieb wird der 50 mL fassende Zylinder drei Mal mit Probe befüllt und in Richtung Küvette entladen. Am Ende des letzten Durchganges bleibt die Kolbenpumpe in Ruhe. In diesem Zustand wird das Referenzspektrum der Probe ermittelt. Danach erfolgt der vierte Lade-/Entladezyklus der Kolbenpumpe. Hierbei werden 925  $\mu\text{L}$  Probe, dann 75  $\mu\text{L}$  Indikatorlösung und abschließend wieder 49 mL Probe in den Zylinder gezogen. Kleine Öffnungen am Ventileinlass und große Einstromgeschwindigkeiten führen zu einer weitgehend homogenen Mischung von Probe und Indikator. Beim Probenaugang in Richtung Küvette werden mögliche Indikatorschlieren in der Probe-/Indikatormischung beim Durchfluss der perlengefüllten und temperierten Mischwendel aufgelöst. Beim Durchgang der Lösung durch eine Debubbler-Einheit werden eventuell vorhandene (Mikro-)Blasen aus dem Probestrom entfernt. Die Debubbler-Einheit besteht aus einem T-Verbinder mit einem sphärischen 2 mL-Aufsatz und einer Peristaltikpumpe, die während jeden Probeeinstroms in die Küvette aktiviert wird. Mit dem Ende des vierten Lade-/Entladezyklus wird zunächst die Temperatur in der Küvette ausgelesen und dann das Absorptionsspektrum des Probe-/Indikatorgemisches aufgenommen. Aus den gemessenen Größen wird abschließend der  $pH_T$  des Probe-/Indikatorgemisches berechnet und mit den physikalischen Rohdaten wie den Systemeinstellungen gespeichert (vgl. 3.2.3.3). Danach ist das System erneut einsatzbereit.

Eine genauere Übersicht einzelner Systemspezifikationen wird im Folgenden weiter ausgeführt. Zur Verhinderung von Probeverschleppungen von einem Messdurchgang zum anderen, wird versucht einen turbulenten Fluss im Messsystem zu erzeugen und Totvolumina klein zu halten. Es werden daher kleine Schlauchdurchmesser bei Flussraten von  $0.8 \text{ mL s}^{-1}$  verwendet und Totvolumina durch kurze Schlauchverbindungen zwischen den Komponenten gering gehalten. Letztlich steht einem 50 mL Hub der Kolbenpumpe ein Volumen von 4 mL für alle Schläuche, 1 mL für die Debubbler-Einheit und 5 mL für die Küvette gegenüber. Zur Testung der einwandfreien Probentrennung wurden 600  $\mu\text{L}$  Indikator in eine Probe injiziert und anschließend die Konzentrationsabnahme des Indikators nach mehreren Lade-/Entladezyklen mit reiner Probe beobachtet. Bereits nach einem Zyklus waren nur noch 6  $\mu\text{L}$  Indikatorlösung auf 50 mL Probe nachweisbar. Es werden danach etwa 99 Prozent der vorigen Lösung ausgetauscht. Nach zwei Lade-/Entladezyklen sind also ca. 99.99 Prozent der Lösung in der Küvette die eigentliche Messlösung.



1. Glasspritze (Glasschliff und Luer-Lok-Anschluß, Modell Control Syringe, 10 mL, Becton, Dickinson & Co., Rutherford, NJ, USA).
2. Kolbenpumpe, Modell Dosino 700 mit Dosiereinheit 710, 50 mL (Metrohm Ltd., Herisau, Schweiz).
3. Peristaltik Pumpe ISM384-0002 (Ismatec SA, Labortechnik - Analytik, Glattbrugg-Zürich, Schweiz).
4. Hausangefertigtes Interface für den Dosino 700 und die Peristaltikpumpe
5. a./b. Silikon Schlauch (1/16" i.D. & 1/8" i.D.), Codierung 10025-02B & 10025-05B (Bio-Chem Valve Corp., Boonton, NJ, USA). /c. Glasleitung (1/8" i.D.).
6. Ummantelte Mischwendel, gefüllt mit Pyrex® Perlen, Modell 116-0102-02 (Gradco International, Winchester, England, UK).
7. a. Quarz-Küvette (100 mm), Sonderanfertigung, zugeordnete Modell-Nr. QS-165.227 (Hellma GmbH & Co Glastechnische-Optische Werke, Mülheim, Baden, Deutschland).
7. b. Küvettenhalter , Modell CUV-VIS-10 (für den Einbau leicht modifiziert) (Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL, USA).
8. Kälteumwälzthermostat, Modell F25-MW (Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach, Deutschland).
9. Wolfram-Halogenlampe („short life bulb“), Modell HL-2000-FHSA (Mikropack GmbH, Ostfildern, Deutschland).
10. Filterglaskombination 3 mm dick: 1 mm BG 24a, 1 mm KG 3, 1 mm BG 40 (alle Schott Glas, Mainz, Deutschland).
11. - 16. Spektrophotometereinheit bestehend aus: Kollimatorlinsen, Modell 74-VIS (11), einem UV/VIS Lichtwellenleiterbündel aus 40 Fasern je 50 µm Kerndurchmesser, Fasersplitting 8 zu 32 (12), UV/VIS- Lichtwellenleiterbündel 25 Fasern je 50 µm Kerndurchmesser (13), UV/VIS- Lichtwellenleiter 50 µm (14), Zweikanal-Diodenarray-Detektor, modifiziert mit Kühleinheit, Modell SD2000 (15), IBM PC mit A/D-Wandler (Spektrophotometer Modul) und IEEE-Karte (zur T-Sensorik); A/D-Wandlerkarte, Modell AD500 (16) (Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL, USA oder Ocean Optics Europe, Eerbeek, Niederlande).
17. Widerstandsthermometer, 100 Ω Platinwiderstand, in 4-Leitertechnik, eingefasst in Titankappe, Modell S245PD12/AC887X28L36 (Minco Products, Inc., Minneapolis, MN, USA).
18. Digitalmultimeter, Modell DMM 6001 (Prema Präzisionselektronik GmbH, Mainz, Deutschland).

**Tab. 4: Komponenten des pH-Systems (Legende Abb. 7)**



Als Indikator für alle Messungen wurde meta-Kresolpurpur-Natriumsalz (~90% Farbstoffgehalt, Aldrich Chem. Co.; Milwaukee, USA) in konserviertem Seewasser (CRM 45) gelöst. Weitgehend konstante Messtemperaturen in der Küvette und an den optischen Banken des Diodenarray-Detektors werden durch einen Temperierkreislauf gewährleistet. Dazu wird die Probe in den ummantelten Mischwendeln temperiert, eine große Oberfläche unterstützt durch einen Wärmeaustausch. Temperaturänderungen in der Küvette werden ebenfalls durch einen Temperiermantel vermieden. Die durch Erwärmung der Probe häufig beobachteten Entgasungen in Form von Mikroblasen, haben keinen signifikanten Einfluss auf den pH der Probe. Zur Vermeidung von optischen Komplikationen werden die Blasen durch die Debubblers-Einheit direkt vor dem Eingang in die Küvette entfernt.

Das System ist für Lang- und Kurzzeitreproduzierbarkeit auf den *FS Meteor* Reisen M45-2/- im Nordatlantik getestet worden (3.2.3). Die Systemgenauigkeit wurde an Land in Labormessungen mit Tris/TrisH<sup>+</sup>-Puffern abgeschätzt (3.2.3.2). Die verwendeten physikalischen Komponenten sind unter 3.2.2.3 ausführlich untersucht worden.

### 3.2.2.3 Physikalische Komponenten

#### Diodenarray-Detektor

Ein Diodenarray-Detektor besteht aus einer Halbleiterkaskade (CCD-Array) mit elektronischer Ansteuerung und A/D-Wandler. Für das spektrophotometrische System dieser Arbeit ist ein Zweikanal-detektor mit je 2048 photoempfindliche Pixeln, einem optischen Gitter für vis/color-Spektren und einem Eingangsspalt von 100 µm verwendet worden. Die optische Auflösung beträgt 0.33 nm/Pixel. Die physikalischen Eigenschaften des Detektors werden theoretisch überprüft und mit den aus der Literatur bekannten Ansprüchen verglichen.

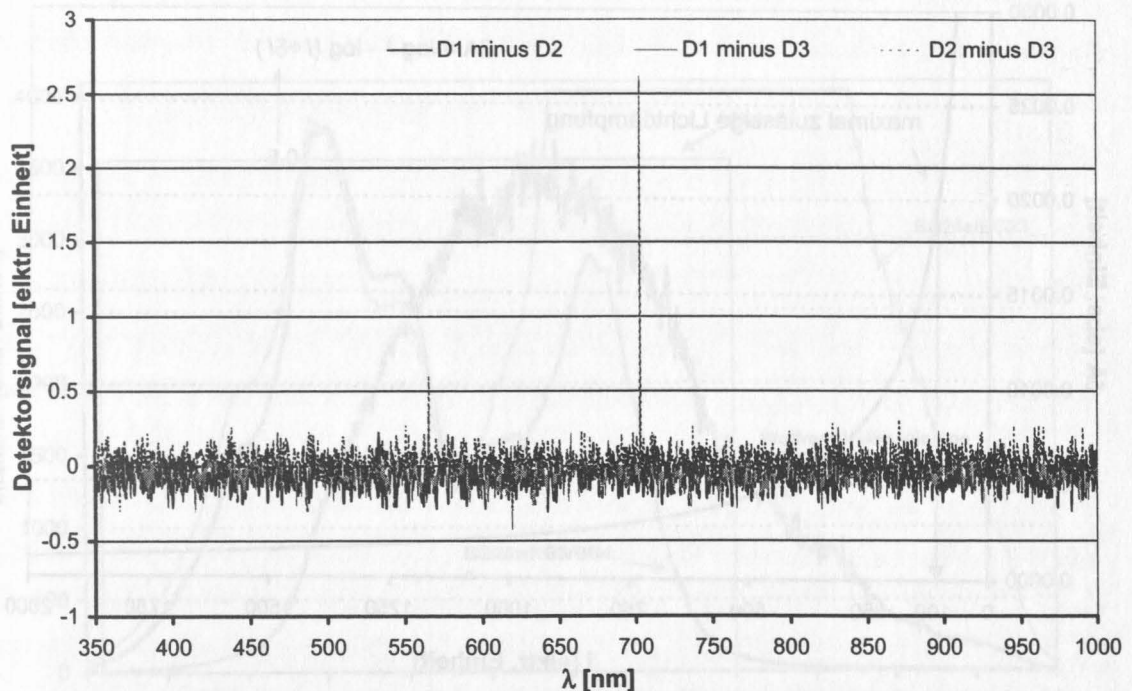
Für eine Sensitivität von  $\pm 0.001$  pH-Einheiten wurde aus Kennmessungen eine theoretische Evaluation zur Signalverarbeitung, d.h. der A/D-Wandlung und dem Signal- zu Rauschverhältnis am Detektor durchgeführt. Die A/D-Wandlerkarte konvertiert ein analoges Signal in ein 12-Bit Signal, dieses ist gleichbedeutend mit einer Konvertierung des Intensitätssignals in 4096 ( $2^{12}$ ) ganze Zähler. Die Berechnung von Nachkommastellen erfolgt über Mittelung von 1000 Spektren. Das Rauschsignal wird aus Dunkel- und Indikatorspektrum für ein Konfidenzintervall von  $3\sigma$  ermittelt. Die Größe des Rauschsignals wird mit  $\pm 0.5$  elektrischeinheiten festgestellt (Abb. 8). Die Übertragung dieses Signals in Absorptionseinheiten ist von der Lichtdämpfung insgesamt abhängig (Abb. 9). Abweichungen von  $\leq \pm 0.002$  Absorptionseinheiten sind für Indikatorspektren mit Lichtintensitäten zwischen 109-4096 elektrischen

Zählern in Hinblick auf den resultierenden Fehler im  $pH$  akzeptabel. Der Fehler verstärkt sich dabei für extrem große oder kleine Absorptionsverhältnisse. Für große Absorptionsverhältnisse werden die  $e$ -Terme in Gl. 11 klein oder konstant und der  $pH$  kann dann näherungsweise durch Gl. 15 abgeschätzt werden:

$$\text{Gl. 15} \quad pH_x = pK_{\text{ind}} + \log R - \log(\text{const.})$$

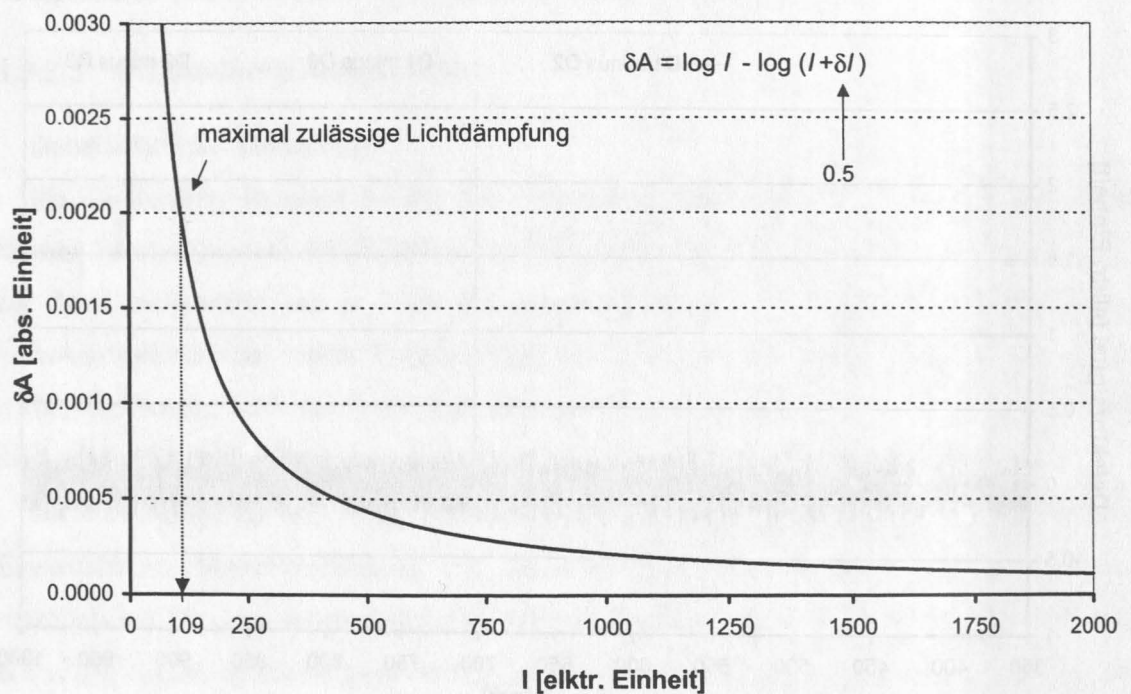
Für mCP ergibt sich für den *worst case* ( $pH_T = \sim 8.3$ ), ein  $R$ -Wert von 3.006 anstatt 3.000, daraus folgt ein Fehler im  $pH$  von -0.001. Hieraus wurde direkt die Bedingung für erlaubte Lichtdämpfungen auf minimal 109 elektrische Einheiten abgeleitet.

Zu den systemspezifischen Aspekten wird das spektrophotometrische System mit den photometrischen Konfigurationen der publizierten Kalibrierungen der gebräuchlichen  $pH$ -Indikatoren *meta*-Kresolpurpur (Clayton und Byrne, 1993) und Thymolblau (Zhang und Byrne,



**Abb. 8:** Mittleres Rauschsignal am Spektrophotometermodell SD2000 [vgl. Tab. 4]. Darstellung anhand von drei Dunkelspektren (D1, D2, D3) bei Systemeinstellungen von 1000 *Scans* zur Mittelung, *Scanzeiten* von je 30 ms und konstanter Temperatur am Detektor ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ). Für einen  $3\sigma$ -Konfidenzintervall ergibt sich ein Rauschsignal von  $\pm 0.25$  elektrischen Einheiten.

1996) verglichen. Byrne und Mitarbeiter verwendeten die Spektrophotometer der Serien Cary 1, Cary 3 und Cary 17D (= 400) der Varian Inc. (Palo Alto, CA, USA) für die Kalibrierungen. Die Varian®-Instrumente erfassen mit Genauigkeiten von  $\pm 0.1$  nm die korrekte Wellenlänge und waren auf eine spektrale Bandbreite 1 nm eingestellt (Zhang, pers. Mitteilung, Oktober 1998). Das verwendete OceanOptics® Spektrophotometer SD2000 hat eine Genauigkeit von  $\pm 0.15$  nm auf die korrekte Wellenlänge bei diskret erweiterbaren Abtastbandbreiten von  $n \times 0.33$  nm ( $n$  = Pixelanzahl). Hieraus ergibt sich für  $n = 3$  eine gute Übereinstimmung des entwickelten Systems mit den Systemen von Byrne und Mitarbeitern (Clayton und Byrne, 1993; Zhang und Byrne, 1996).



**Abb. 9:** Darstellung zur Abschätzung zulässiger Lichtdämpfungen bei einem Rauschsignal von  $\pm 0.5$  elektrischen Einheiten. Der Fehler in der Absorptionsmessung ( $\delta A$ ) steht in einem komplizierten Zusammenhang zu einem  $\delta pH'$  und lässt sich näherungsweise durch Gl. 15 beschreiben. Für mCP sollte das Messsignal am Detektor nicht unter 109 elektrische Einheiten fallen.



## Lichtquelle, optische Filter und Faseroptische Elemente

Eine ideale Lichtquelle für spektrophotometrische  $pH$ -Messungen sollte ein intensives und von der Form her rechteckiges Spektrum besitzen, welches konstante Emissionen über die Zeit aufweist. Solche Spektren ermöglichen Messungen, die in ihrer Genauigkeit nicht durch die Lichtquelle begrenzt werden. Eine Lichtquelle mit angenähert idealen Spezifikationen steht derzeit nicht zur Verfügung. In der Praxis stellte es sich als außerordentlich schwierig dar, eine Lichtquelle mit adäquaten Intensitäten nahe 430 nm zu finden, einem Wellenlängenbereich, der für alle spektrophotometrischen  $pH$ -Bestimmungen benötigt wird (vgl. Tab. 3). Das reine Emissionsspektrum einer Halogenlampe lässt sich mit dem idealen Spektrum vergleichen (Abb. 10). Bei kleinen Wellenlängen zeigen große Intensitätsdifferenzen zwischen den Spektren, dass die Bedingung maximal zulässiger Lichtdämpfung auf 109 elektrische Zähler (s.o.) nicht erfüllt werden kann. Aus diesem Grund wurden der Lichtquelle optische Filter direkt nachgeschaltet, so dass eine relative Stärkung der Intensitäten bei 434 nm erfolgt (s. Abb. 10). Die empirischen Untersuchungen dieser Arbeit führten zu der Verwendung der Filterkombination BG 24a/KG

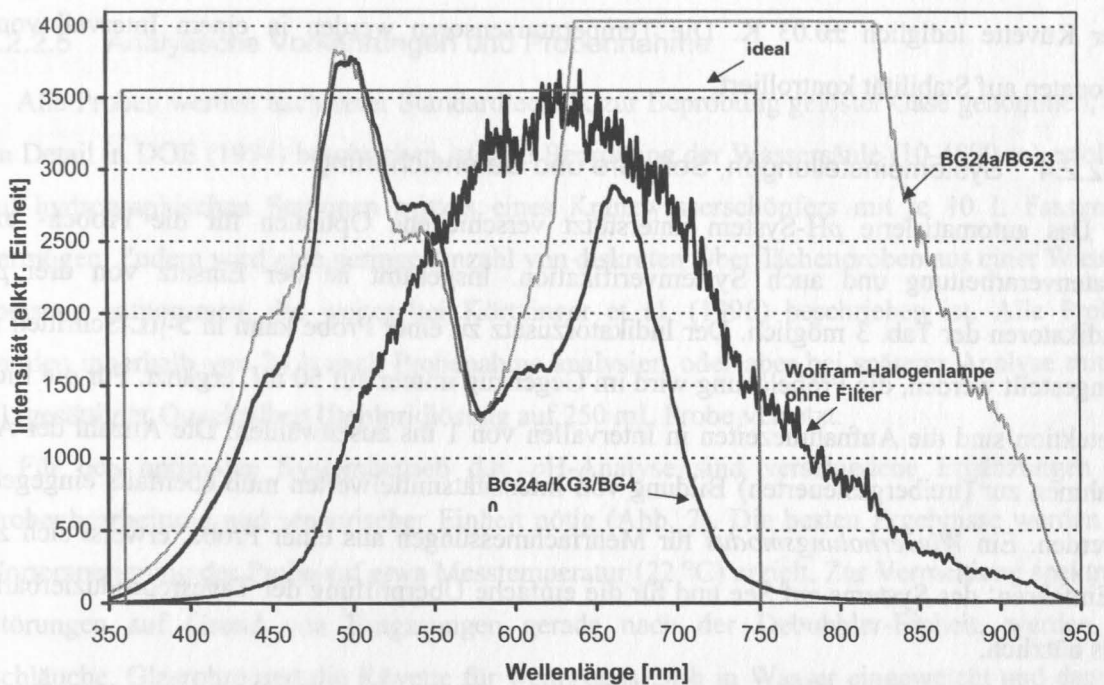


Abb. 10: Detektorspektren einer Wolfram Halogenlampe (2960 K) mit und ohne optische Filter, sowie die Abbildung eines idealen Spektrums. Alle gefilterten Signale sind geglättet. Die verwendeten optischen Filtergläser sind je 1 mm dick und stammen von Schott®.

3/BG 40, bestehend aus je 1 mm Spezialglas der Firma Schott, Mainz, Deutschland. Die mit dem Filtereinsatz verbundene Lichtdämpfung wurde durch längere Aufnahmezeiten und die Verwendung von Glasfaserbündeln kompensiert. Ausgehend von der Lichtquelle, besteht das Glasfaserkabelbündel aus 40 x 50- $\mu$ m-Fasern mit einer 32 zu 8-Teilung für Mess- und Referenzkanal. Alle Glasfaserkabel wurden in Schaumstoff fixiert. Anderenfalls traten nicht berechenbare Effekte der Lichtdämpfung in den Glasfaserkabeln auf, sobald die Biegung des Kabel schon durch Erschütterung geändert wurde.

### Temperatursensorik

Genaueste pH-Messungen sind nur bei gleichzeitiger verlässlicher Temperaturmessung möglich (3.2.2.1). Entsprechend wurden die in der Küvette verwendeten Pt-100 Widerstandsthermometer in 4-Leitertechnik sorgfältig kalibriert. Die Kalibrierungen erfolgte gegen ein F250 Multimeter (Automatic Systems Laboratories, Bradville, Milton Keynes UK) mit Platin Widerstandsthermometer in 4-Leitertechnik (Typ-Nr.: T25/02, Serien-Nr.:A/68) mit von der *National Accreditation of Measurement And Sampling* zertifizierten Genauigkeiten von  $\pm 0.01$  K. Aufgrund einer einfachen Offset-Korrektur beträgt die Genauigkeit der Temperaturmessung in der Küvette lediglich  $\pm 0.03$  K. Die Temperatursensoren werden in einem Intervall von 6 Monaten auf Stabilität kontrolliert.

#### 3.2.2.4 Systemeinstellungen, Software und Datensicherung

Das automatisierte pH-System unterstützt verschiedene Optionen für die Proben- bzw. Datenverarbeitung und auch Systemverifikation. Insgesamt ist der Einsatz von drei pH-Indikatoren der Tab. 3 möglich. Der Indikatorzusatz zu einer Probe kann in 5- $\mu$ L-Schritten frei eingestellt werden, die Probelösung wird im Gegenzug immer auf 50 mL ergänzt. Für die Lichtdetektion sind die Aufnahmezeiten in Intervallen von 1 ms auszuwählen. Die Anzahl der Aufnahmen zur (treibergesteuerten) Bildung von Intensitätsmittelwerten muß ebenfalls eingegeben werden. Ein *Wiederholungsmodus* für Mehrfachmessungen aus einer Probe, erweist sich zum „Einfahren“ des Systems auf See und für die einfache Überprüfung der Tagesreproduzierbarkeit als nützlich.

Die Zuordnung der photosensitiven Pixel am Diodenarray-Detektor zu entsprechenden Wellenlängen kann durch eine Autokalibrationsfunktion abgeleitet oder verifiziert werden. Für diese Option muss der entsprechende Photometerkanal über ein 8  $\mu$ m Lichtleiterkabel mit einer Quecksilber-Argon-Lampe angeschlossen werden. Aus dem abgebildeten diskreten Lamper

spektrum wird eine lineare Funktion zweiter Ordnung ermittelt, so dass die Wellenlänge aus der Pixelnummer abgeleitet werden kann.

Aus den Überlegungen und vor allem Testungen zu der spektroskopischen Untereinheit resultierten optimale Systemeinstellungen für die Aufnahmezeit zwischen 17 und 56 ms, gemittelte Detektorsignale aus 1000 Spektren und optische Bandbreiten von 1 nm ( $n = 3$ ) für die drei indikatorspezifischen Absorptionswellenlängen und 3.3 nm ( $n = 10$ ) für die Transparenzmessung bei 695 nm. Die gewählten Einstellungen führen zu maximalen Detektorsignalen von ~1350 elektrischen Zählern bei 430, 580, 695 nm und ~3200 Zählern bei 490 nm. Diese Intensitäten legen mit dem ermittelten Rauschsignal von  $\pm 0.5$  Zählern einen spektralen Arbeitsbereich mit maximalen Absorptionen von einer Extinktionseinheit fest.

Während einer Messung werden alle Systemeinstellungen (Aufnahmezeit, Salzgehaltseingabe, indikatorspezifische Koeffizienten, Kalibrierfunktion der Detektoren usw.) und alle Rohdaten wie Dunkelspektrum, Referenzspektrum, Indikatorspektrum und Temperaturmessung gespeichert. Auf dieser Basis lassen sich im Nachhinein durch ein separates Computerprogramm Neuberechnungen mit teilweise geänderten Eingabeparametern durchführen.

#### 3.2.2.5 Analytische Vorkehrungen und Probennahme

Alle Proben werden nach einer Standardtechnik zur Beprobung gelöster Gase genommen, die im Detail in DOE (1994) beschrieben ist. Die Beprobung der Wassersäule (10–4800 m) erfolgte auf hydrographischen Stationen mittels eines Kranzwasserschöpfers mit je 10 L Fassungsvermögen. Zudem wird eine geringe Anzahl von diskreten Oberflächenproben aus einer Wasserspeisung entnommen, die weiter bei Körtzinger et al. (1996) beschrieben ist. Alle Proben werden innerhalb von 24 h nach Probenahme analysiert oder aber bei späterer Analyse mit 50  $\mu\text{L}$  gesättigter Quecksilber(II)chloridlösung auf 250 mL Probe versetzt.

Für den optimalen Systembetrieb d.h. pH-Analyse sind verschiedene Ergänzungen bei Probenbearbeitung und sensorischer Einheit nötig (Abb. 7). Die besten Ergebnisse werden bei Vortemperierung der Probe auf etwa Messtemperatur (22 °C) erzielt. Zur Vermeidung spektraler Störungen auf Grund von Entgasungen gerade nach der Debubbler-Einheit, werden die Schläuche, Glasrohre und die Küvette für wenigstens 24 h in Wasser eingeweicht und dann so schnell als möglich eingebaut. Bei der Lichtquelle ist darauf zu achten, kurzlebige Wolframhalogenlampen (Betriebstemperatur 2960 K) zu verwenden. Im Vergleich mit langlebigen Lampen (Betriebstemperatur 2800 K) haben diese sehr viel intensivere Emissionsspektren vor allem im Bereich um 430 nm. Der Diodenarray-Detektor mit Verkabelung und PC musste von einem



geordneten Faradayschen Käfig umfasst werden, anderenfalls war es nicht möglich Störsignale letztlich undefinierter Herkunft zu eliminieren. Die Abschirmung erfolgte mittels Aluminiumfolie.

### 3.2.3 Qualitätssicherung und Bewertung der pH-Analytik

#### 3.2.3.1 Reproduzierbarkeit des Systems

Das pH-System wird auf Langzeit- und Tagesreproduzierbarkeit getestet. Die Langzeitreproduzierbarkeit wird über multiple Messungen von (für  $C_T$  und  $A_T$ ) zertifizierten Referenzmaterialien (CRM) (Dickson, 1990a) auf den Forschungsfahrten M45-2/-3 abgeschätzt. Die Tagesreproduzierbarkeit wird durch Mehrfachmessung einer Seewasserprobe ermittelt.

Über eine zweimonatige Periode ergibt sich für 67 CRM eine ( $1\sigma$ -)Langzeitreproduzierbarkeit von  $\pm 0.0032$  pH-Einheiten (Abb. 11). Eine solche Reproduzierbarkeit ist äquivalent mit einer Reproduzierbarkeit in  $C_T$  von  $1.7 \mu\text{mol/kg}$  und in  $A_T$  von  $1.9 \mu\text{mol/kg}$ . Zur Bestimmung der Tagesreproduzierbarkeit werden 8 L Ostseewasser mit 4 mL gesättigter Quecksilber(II)-

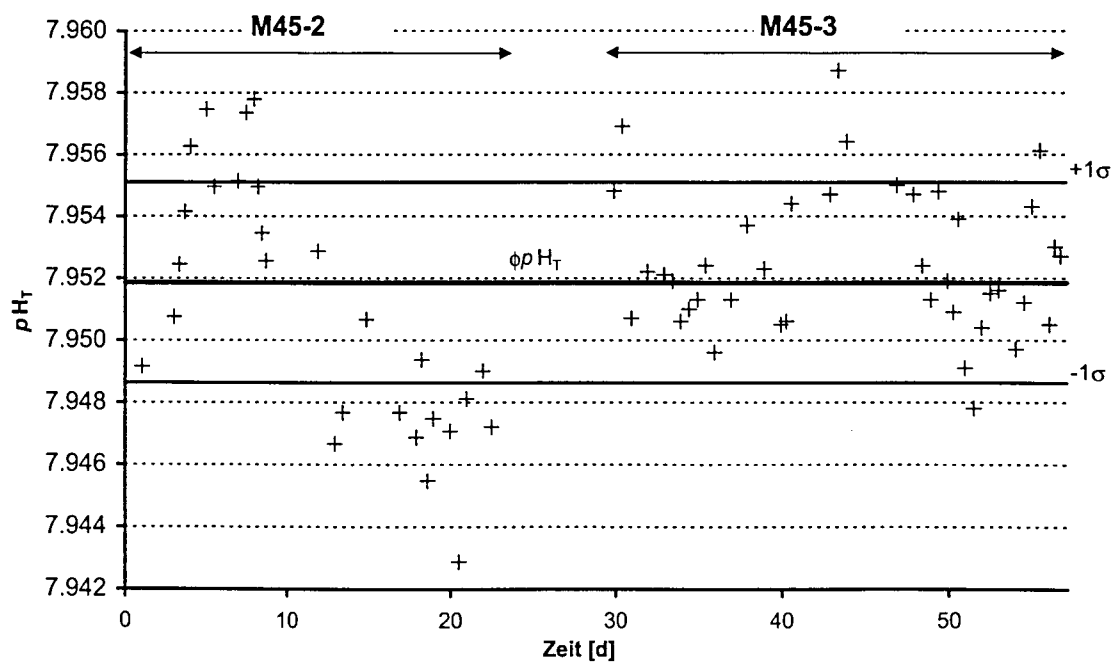


Abb. 11:  $pH_T$ -Messungen an 67 CRM (Batch #45) während der Expedition M45 [ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ]. Die Messungen sind Grundlage der geschätzten Langzeitreproduzierbarkeit von  $\pm 0.0032$  pH-Einheiten.

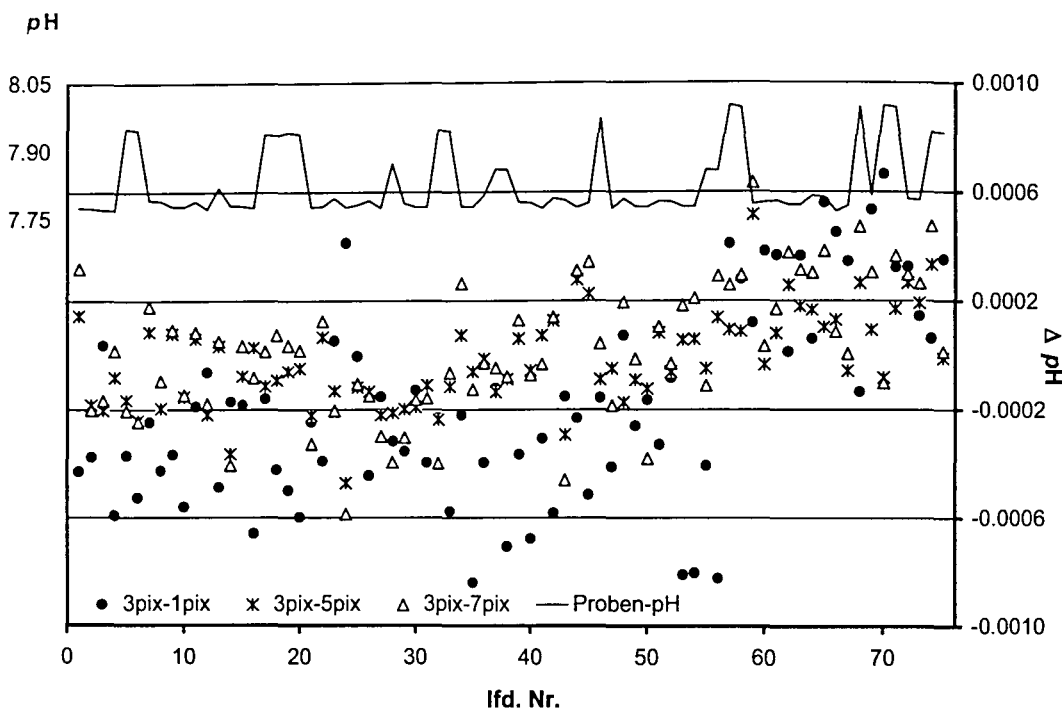
chloridlösung stabilisiert. Das Ostseewasser wird dann in einen flexiblen Plastiksack gefüllt und gegen Gasaustausch verschlossen. Bei konstanter Temperatur des Temperierkreislaufes (23.13-23.19°C) werden im *Wiederholungsmodus* (3.2.2.4) 29 pH-Einzelmessungen durchgeführt. Aus den Messungen ergibt sich die Tagesreproduzierbarkeit zu  $\pm 0.0012$  pH-Einheiten.

### 3.2.3.2 Genauigkeit

Wie unter 3.2.2.1 beschrieben sind die Kalibrierungen von meta-Kresolpurpur und Thymolblau (Clayton und Byrne, 1993; Zhang und Byrne, 1996) mit Tris/TrisH<sup>+</sup>-Seewasserpuffern (Dickson, 1993) durchgeführt worden. In Anlehnung daran sollte die Genauigkeit der pH-Messung über einen solchen Seewasserpuffer festgestellt werden. Die Herstellung des Puffers erfolgte nach der Vorschrift von Dickson (1993) bei Verwendung reiner Puffersubstanzen [99.901 % Tris (NIST, Gaithersburg, MD, USA), CaCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O, 0.1 n HCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (alle mindestens 99.5 % von Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, Deutschland)]. Die verwendete Salzsäure wird mit 99.98 % Quecksilberoxid (Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) eingestellt. Die zweimalige spektrophotometrische Vermessung des Puffers ergibt Abweichungen von  $\pm 0.002$  pH-Einheiten gegenüber den theoretischen Werten nach Dickson (1993).

### 3.2.3.3 Verarbeitung der spektroskopischen Daten zur pH-Bestimmung

Es wird die Wirkung von verschiedenen optischen Auflösungen auf die pH-Bestimmung abgeschätzt. Für die Kalibrierungen von meta-Kresolpurpur und Thymolblau sind optische Fenster von 1 nm verwendet worden (Zhang, pers. Mitteilung, Oktober 1998). Das in der Arbeit verwendete Spektrophotometer hat flexible Auflösungsmöglichkeiten von  $n \times 0.33$  nm ( $n$  = Pixelanzahl). In Anlehnung an die Kalibrierungen wird als Standardkonfiguration  $n = 3$  gewählt. Für 75 pH-Messungen sind zudem pH-Berechnungen für optische Fenster von 0.33, 1.67 und 2.33 nm Breite durchgeführt worden (Abb. 12). Die resultierenden Abweichungen ( $1\sigma$ ) von der Standardkonfiguration betragen 0.000183 ( $\pm 0.00037$ ), 0.000018 ( $\pm 0.00017$ ) bzw. 0.000024 ( $\pm 0.00024$ ) pH-Einheiten.



**Abb. 12: Berechnete  $pH$  mit vier verschiedenen optischen Auflösungen (1, 3, 5, 7 Pixel). Dargestellt sind die  $pH$ -Differenzen bei Zugrundelegung der Standardauflösung mit 3 Pixeln aus 75 Messungen. Für alle Berechnungen sind dieselben Rohdaten verwendet worden.**

### 3.2.3.4 Überbestimmungen

Eine alternative, d.h. indirekte Methode zur Qualitätskontrolle der  $pH$ -Messung ist die Einbeziehung weiterer mariner Karbonatparameter. Sind für eine Seewasserprobe neben dem  $pH$  mehr als ein zusätzlicher Karbonatparameter gemessen, ist das Karbonatsystem überbestimmt. Für ein überbestimmtes System ist mit zwei Parametern der dritte und vierte Parameter auch rechnerisch zugänglich (vgl. 2.1.3). Obwohl solche Überbestimmungen signifikante Unsicherheiten mit der Verwendung verschiedener scheinbarer Dissoziationskonstanten nach sich ziehen (Byrne et al., 1999; Clayton et al., 1995; Lee und Millero, 1995; Lee et al., 1996; Lee et al., 1997; McElligott et al., 1998), ist es durch Überbestimmungen doch möglich, die Qualität der  $pH$ -Messung abzuschätzen. Dabei sind speziell die Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Forschungsarbeiten hilfreich.

Auf der Forschungsfahrt M45-2/-3 werden zur Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz bei 146 Proben die Parameter  $C_T$ ,  $pH_T$  und  $A_T$  und Nährstoffe bestimmt. Die  $A_T$ -Analyse erfolgte an Land. Die Ergebnisse der Messungen sind unter 3.2.3.5 dargestellt. Zur

Abschätzung der Datenqualität von  $C_T$  und  $A_T$  werden CRM verwendet. Es ergeben sich ( $1\sigma$ -) Reproduzierbarkeiten von  $\pm 0.62 \mu\text{mol/kg}$  ( $C_T$ ) und  $\pm 1.09 \mu\text{mol/kg}$  ( $A_T$ ) bei mittleren Abweichungen vom zertifizierten Wert von  $-0.32 \mu\text{mol/kg}$  ( $C_T$ ) und  $+0.19 \mu\text{mol/kg}$  ( $A_T$ ).

### 3.2.3.5 Bewertung der pH-Analytik

#### Reproduzierbarkeit

Die Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit der vorgestellten pH-Messapparatur knüpfen an internationale Standards anderer Forschungseinrichtungen an. Das pH-Messsystem stellt eine Verbesserung bei der Verwendung von Miniaturspektrophotometer mit Diodenarray-Detektoren dar. Vergleiche der ermittelten Tagesreproduzierbarkeit von  $\pm 0.0012$  pH-Einheiten mit publizierten Werten für Diodenarray-Detektoren von  $\pm 0.005$  pH-Einheiten (Bellerby et al., 1995) stimmen zufriedenstellend. Die beschriebenen Tagesreproduzierbarkeiten von  $\pm 0.0004$  pH-Einheiten (Clayton und Byrne, 1993) für Messsysteme mit Photomultipliern zeigen eine tolerierbare Unterlegenheit des verwendeten Detektionsverfahrens.

Die Langzeitreproduzierbarkeit ermöglicht die Einschätzung der Datenqualität über einen oder mehrere Fahrtabschnitte und definiert damit die Vergleichbarkeit von pH-Werten untereinander. Sie definiert auch die Aussagefähigkeit von pH-Gradienten. Die aus CRM ermittelte Langzeitreproduzierbarkeit von  $\pm 0.0032$  pH-Einheiten besitzt keine direkte Vergleichbarkeit mit anderen Studien. Dieses liegt an einem Mangel an qualitativ hochwertigen pH-Messungen und dem Fehlen eines zertifizierten pH-Standards. Dennoch muss aus thermodynamischer Sicht der für  $C_T$ - und  $A_T$ -Werte zertifizierter Seewasserstandard einen konstanten pH aufweisen, und folglich einen Quervergleich des pH mit  $C_T$  und  $A_T$  zulassen. Vergleichbare Stichprobengrößen [ $n_{(pH)} = 67$ ] für  $C_T$  und  $A_T$  sind aus der *US Indian Ocean CO<sub>2</sub> Survey 1994-1996* dokumentiert (Johnson et al., 1998; Millero et al., 1998a). Dort zeigen sich Reproduzierbarkeiten von 0.79 bis 1.88  $\mu\text{mol/kg}$  in  $C_T$  und 1.4 bis 5.1  $\mu\text{mol/kg}$  in  $A_T$  bei Stichprobengrößen zwischen 31 und 101 CRM. Die mit der pH-Langzeitreproduzierbarkeit äquivalenten Werte in  $C_T$  von 1.7  $\mu\text{mol/kg}$  und in  $A_T$  von 1.9  $\mu\text{mol/kg}$ , zeigen, dass die vorgestellte pH-Messung eine gleichwertige Alternative darstellt und bezüglich der Aussagekraft eine sinnvolle analytische Ergänzung zu  $C_T$ - und  $A_T$ -Messungen ist.

#### Genauigkeit

Die Abschätzungen zur Genauigkeit werden nach den Eingangsbetrachtung unter 2.1.3 in Systemgenauigkeit und Genauigkeit in eigentlichem Sinne differenziert. Eine klare Abgrenzung

der Begrifflichkeiten muss für eine Diskussion um thermodynamische Konsistenzen im Karbonatsystem unbedingt erfolgen.

Mit den Versuchen aus dieser Arbeit ist die Systemgenauigkeit mit  $\pm 0.002$  pH-Einheiten als Abweichung gemessener pH-Werte von theoretischen pH-Werten nach den Kalibriergleichungen für *meta*-Kresolpurpur feststellbar. Die eigentliche Genauigkeit bezeichnet die Abweichung eines gemessenen Wertes vom wahren Wert. Sie muss die Annahmen zur Einführung von Seewasserpuffern und die Einbußen an Genauigkeit bei der spektrophotometrischen Bestimmung der Indikatorgleichungen berücksichtigen. Nach Dickson (1993) bleiben bei dem verwendeten thermodynamischen Modell zur Kalibrierung der Seewasserpuffer unterschiedliche Aktivitätskoeffizienten für das freie und das assoziierte Hydroniumion unberücksichtigt. Hierdurch ist mit einem nicht-zufälligen Fehler von weniger als 0.004 pH-Einheiten zu rechnen. Das Verfahren zur Ableitung der Pufferfunktion selbst ist, basierend auf den Werten der Resultierenden, mit einem zufälligen Fehler (gemessener minus berechneter pH) von  $\pm 0.002$  pH-Einheiten behaftet. - In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass von den meisten Autoren (Chierici et al., 1999; DOE, 1994; Lee und Millero, 1995) lediglich der zuletzt genannte Fehler als Genauigkeit beschrieben wird. - Zudem entstehen weitere Unsicherheiten bei den Indikatorkalibrierungen von Clayton und Byrne (1993) und Zhang und Byrne (1996) von  $\pm 0.001$  pH-Einheiten. Die Summation der externen Unsicherheiten plus der eigenen Systemgenauigkeit ergibt eine Abschätzung der eigentlichen Genauigkeit des aufgebauten System von mindestens  $\sim \pm 0.008$  pH-Einheiten. Dabei ist für den *worst case* in zwei etwa gleich große Fehlerkomponenten zu unterteilen, einen zufälligen und einen nicht-zufälligen Fehler. Für eine empirische Abschätzung der Aussagekraft des pH ist auf 6.2.3 zu verweisen.

### Thermodynamische Konsistenz

146 Überbestimmungen lassen eine Evaluation der bestimmten Karbonatparameter durch Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz zu (vgl. 2.1.3). Die den Berechnungen zu Grunde liegenden Konstantensätze sind unter 3.1 nachzulesen. Die Verwendung der Mehrbach-Konstanten (Dickson und Millero, 1987) erlaubt den direkten Vergleich mit den thermodynamischen Berechnungen von McElligott et al. (1998) und Clayton et al. (1995).

Die interne thermodynamische Konsistenz des überbestimmten Karbonatsystem ist in Abb. 13 für ein typisches Vertikalprofil und in Abb. 14 als Differenz der gemessenen und (aus  $C_T$  und  $A_T$ ) berechneten  $H^+$ -Konzentration für alle Probestripel dargestellt. Das gemessene

Vertikalprofil zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Profil bei  $pH$ -Differenzen im Bereich von 0.000-0.025 Einheiten.

Das Maß der thermodynamischen Übereinstimmung bestätigt, dass kein großer Fehler für die  $pH$ -Messung anzunehmen ist. Trotzdem ist zu beachten, dass der Mittelwert von gemessenen minus berechneten  $pH$  aus 146 Proben eine Differenzen -0.016 Einheiten ergibt und damit die Abschätzungen zur Genauigkeit um etwa  $\sim 0.01$  Einheiten überschreitet. Die Differenz läßt sich mit unentdeckten Fehlern in der  $pH$ -Messung oder alternativ mit Fehlern in den  $A_T$ - und  $C_T$ -Messungen bzw. den verwendeten Dissoziationskonstanten erklären. Die Fehler in der  $A_T$ - und  $C_T$ -Messung sind auf Grund der Qualitätsabschätzung mit CRM auf  $\pm 0.005$   $pH$ -Einheiten abzuschätzen. Fehler in den Dissoziationskonstanten scheinen damit die wahrscheinlichste Ursache für einen feststellbaren negativen Trend bei den gemessenen  $pH$ -Werten.

Die Gruppierung der diskreten Oberflächenproben in Abb. 14 zu geringer thermodynamischer Konsistenz könnte eine Folge geringerer Reproduzierbarkeit in der Probenahme sein. Für die diskrete Probennahme aus dem Pumpwassersystem ist das zu vermuten, da hier aus einem Flusssystem beprobt wurde. Auch bei der oberflächennahen Beprobung mit einem Kranz-

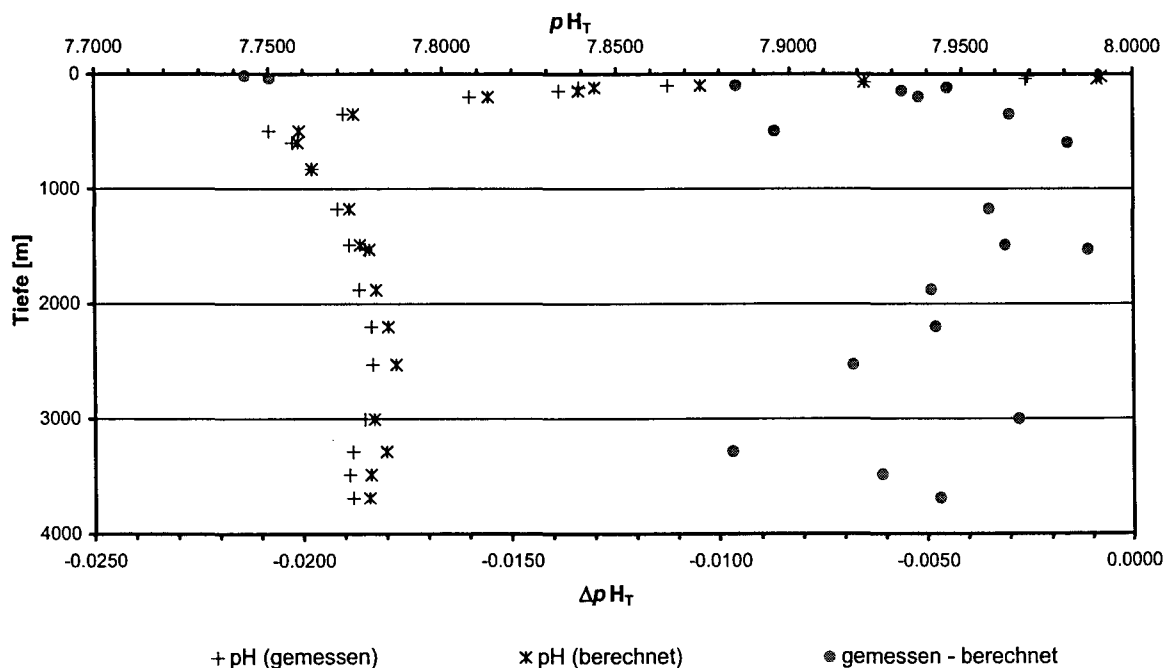


Abb. 13: Gemessene und berechnete  $pH_T$ -Vertikalprofile auf der TTO-NAS Station 121 (52.645°N 27.008°W). Zusätzlich dargestellt sind die  $pH_T$  - Residuen [ $\Delta pH = pH_T(\text{gemessen}) - pH_T(\text{berechnet})$ ; ( $n = 21$ )] [vgl. Text].



wasserschöpfer werden chemische und hydrographische Gradienten verhältnismäßig schnell durchschritten, so dass hier von einer geringeren Reproduzierbarkeit in der Probennahme auszugehen ist. Der schnelle Übergang der Residuen von ‚groß‘ auf ‚klein‘ in Abb. 13 unterstützt diesen Sachverhalt. Ein in der Form  $pH$ -abhängiger Fehler durch die zunehmende Gewichtung der Gleichgewichtskonstante  $K_2$  sollte sich nicht in einem  $\Delta pH$ -Sprung, sondern durch allmähliche  $\Delta pH$ -Verschiebung mit dem  $pH$  auszeichnen.

Eine alternative, mehr spekulative These für die Gruppierung bietet die Möglichkeit verstärkten Vorkommens nicht  $pH$ -neutraler Substanzen, die weder konservative Eigenschaften besitzen noch Phosphat oder Silikat sind. Höhere Konzentrationen solcher Substanzen würden zu einer relativ ungenauen Berechnung in der Karbonatalkalinität ( $A_C$ ) führen, da sie sehr wohl in der  $A_T$ -Definition enthalten sind, in dem verwendeten Berechnungsalgorithmus für  $A_C$  aber nicht repräsentiert werden. Verminderte thermodynamische Konsistenz wäre die Folge. Dieses würde zudem erklären warum nach parallelen Messungen von  $C_T$ ,  $A_T$ ,  $pH$  und  $pCO_2$  an 1403 Proben nach McElligott et al. (1998)  $C_T$  und  $pH$  ein besseres Paar zur Berechnung des  $pCO_2$

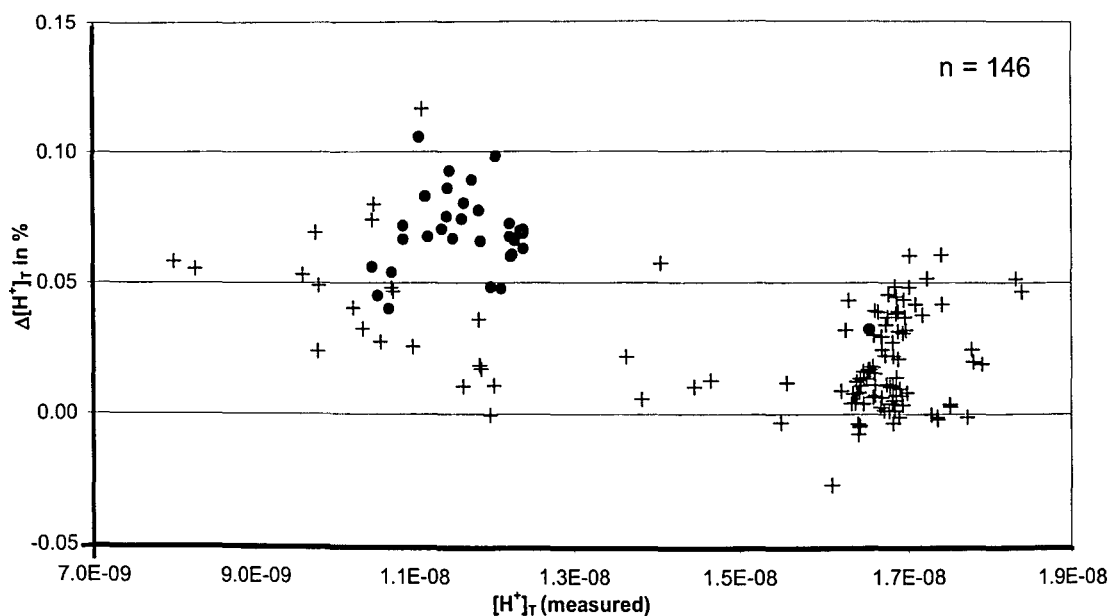


Abb. 14: Darstellung des relativen Fehlers in  $[H^+]_T$  [vgl. McElligott et al., 1998]. Grundlage der Darstellung sind Überbestimmungen ( $A_T$ ,  $C_T$ ,  $pH_T$ ) in 114 Proben aus einem Kranzwasserschöpfer (+) und 32 diskreten Proben aus einem Pumpsystem zur kontinuierlichen Oberflächenbeprobung (•);  $\Delta[H^+]_T$  in % =  $\{(H_T(\text{gemessen}) - H_T(\text{berechnet})) / H_T(\text{gemessen})\}$  gegen  $[H^+]_T$  (gemessen).

sind als  $C_T$  und  $A_T$ .

Trotz dieser Interpretationen liegt der Fokus von Abb. 14 auf der analytischen Vergleichbarkeit der eigenen  $pH$ -Messungen mit früheren Messungen, durchgeführt mit Spektrophotometern mit Photomultipliern.

Dabei kann Abb. 14 direkt mit den Ergebnissen einer unabhängigen Studie zur internen thermodynamischen Konsistenz (Byrne et al., 1999; McElligott et al., 1998) verglichen werden. Über den  $pH$ -Bereich von 7.700 bis 8.100 sind die Resultate eines berechneten  $[H^+]$ -Offsets aus dieser Arbeit in der Größenordnung von  $\sim 0.03\%$  übereinstimmend mit den zitierten Arbeiten. Es liegt daher nahe, die beobachteten thermodynamischen Unstimmigkeiten nicht mit mangelnder analytischer Zugänglichkeit der Karbonatparameter zu begründen, sondern diese vielmehr in der Qualität der Gleichgewichtskonstanten zu suchen. Für eine weiterführende Diskussion hierzu wird an dieser Stelle auf 6.2.3 verwiesen.

Abschließend soll noch einmal festgehalten werden, dass das entwickelte  $pH$ -System mit Diodenarray-Detektor auf Grund aller Testungen die gleiche Datenqualität erzielt, wie Messungen mit optisch und mechanisch sehr viel anspruchsvolleren Systemen mit Photomultipliern.

### 3.2.4 Methodische Entwicklungen

Eine Reihe neuerer Analyseverfahren für Alkalinität (Roche und Millero, 1998; Yao und Byrne, 1998) und  $pH$  (Bellerby et al., 1995; DelValls, 1999; Saito et al., 1999; Tapp et al., 1999) basiert auf spektrophotometrischen Anwendung mit Diodenarray-Detektoren. Aus den Testungen dieser Arbeit scheinen einige bislang unterbliebene Modifikationen für den apparativen Aufbau und die Datenverarbeitung spektrophotometrischer Messapparaturen sinnvoll.

Bei genauerer Betrachtungen der Arbeit von Bellerby et al. (1995) ist eine erreichte Reproduzierbarkeit von nicht besser als  $\pm 0.005$   $pH$ -Einheiten nicht weiter verwunderlich. Mit dieser Arbeit vergleichbare Lichtdämpfungen machen verbesserte Reproduzierbarkeiten ohne Verwendung von optischen Filtern oder eine Alternative zur Wolframhalogenlampe nahezu unmöglich. Die Angaben zur Reproduzierbarkeit von kleiner als  $\pm 0.001$   $pH$ -Einheiten für die Apparaturen von DelValls (1999) und Tapp et al. (2000) sind nach den Systembeschreibungen kritisch zu betrachten.

Für spektrophotometrische  $A_T$ -Bestimmungen mit Diodenarray-Detektor ist bei Verwendung optischer Filter von geringeren Verbesserungen bzgl. der Reproduzierbarkeit auszugehen. Dort kommt im Wesentlichen den  $pH$ -Änderungen einer Seewasserprobe bei schrittweiser Säurezu-

gabe und nicht absoluten  $pH$ -Werten Bedeutung zu. Dennoch sollten im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von Photometern untereinander, wie jüngst von Yao und Byrne (1998) beschrieben, bessere Ergebnisse erzielt werden.

Aus den Ergebnissen zur Auswertung der spektroskopischen Daten wird deutlich, dass optimierte Datenqualität nicht unbedingt mit möglichst gleicher Systemkonfiguration von Kalibrations- und Messsystem zusammenfallen muss. Das Optimum kann vielmehr auch durch eine Minimierung des elektronischen Rauschens bestimmt werden. Im Falle des entwickelten  $pH$ -Systems ist der optimale Signalverarbeitung in Zukunft bei fünf Pixeln (= 1.67 nm) zu suchen. Hier ist die resultierende Abweichung von der Kalibrationskonfiguration mit  $\pm 0.000018$   $pH$ -Einheiten vernachlässigbar klein, und die Rauschunterdrückung ist bereits maximal.

### 3.3 $C_T$ -Messungen

Auf den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Forschungsfahrten M45-2/-3 sind 1299 individuelle  $C_T$ -Werte bestimmt worden. Davon entstammen 1260 Proben einem Kranzwasserschöpfer zur Beprobung hydrographischer Stationen und 39 Proben aus einem System zur kontinuierlichen Oberflächenbeprobung (Schott et al., 2000). Die Bestimmungen erfolgen über ein coulometrisches Messverfahren mit dem SOMMA-Analysesystem (Johnson et al., 1998; Johnson et al., 1993). Zur Qualitätssicherung werden zum einen 85 Messungen an zertifizierten Referenzmaterialien (CRM) des *Batch* # 45 durchgeführt (Dickson, 1990a) und zum anderen aus den täglichen Probereihen 119 zufällig ausgewählte Duplikate gemessen. Der zeitliche Abstand der Duplikatmessungen beträgt mindestens 12 h. Die Ergebnisse der Qualitätskontrolle sind in Tab. 5 abgebildet.

Im Vergleich mit den jeweiligen Standardabweichungen, sind die Abweichungen vom mittleren gemessenen und zertifizierter  $C_T$ -Wert mit  $\sim -0.5$   $\mu\text{mol/kg}$  sehr gering, so dass die Abwei-

Fahrabschnitt	Mittlerer gemessener $C_T$ der CRM [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	zertifizierter CRM- $C_T$ [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	Abweichung zum CRM- $C_T$ [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	Duplikate [ $\mu\text{mol/kg}$ ]
45-2	1993.85 (36) $\pm 1.55$	1994.17 $\pm 0.93$	- 0.32	0.80 (50) $\pm 0.64$
45-3	1993.50 (49) $\pm 1.52$	1994.17 $\pm 0.93$	- 0.67	1.06 (69) $\pm 0.97$

**Tab. 5: Qualitätskontrolle der  $C_T$ -Messungen an Hand von zertifizierten Referenzmaterialien und  $C_T$ -Messungen an Duplikaten; in Klammern die Anzahl der Messungen.**

chung für die  $C_T$ -Probemessungen nicht weiter berücksichtigt wird. Insgesamt wird die Genauigkeit der  $C_T$ -Messung mit  $\pm 2 \mu\text{mol/kg}$  abgeschätzt und ist damit gegenüber anderen Studien (Johnson et al., 1998; Wanninkhof et al., 1999) als qualitativ sehr hochwertig anzusehen.

### 3.4 $A_T$ -Messungen

Auf der Forschungsfahrt M45-2/-3 werden insgesamt 167 Seewasserproben zur landseitigen  $A_T$ -Analyse gesättigter  $\text{HgCl}_2$ -Lösung konserviert. Bei der Konservierung wird strikt nach den Anweisungen des *Handbook of methods for the analysis of various parameters of the carbon dioxide system in sea water* (DOE, 1994) vorgegangen. Die  $A_T$ -Bestimmungen werden über potentiometrische Titrations mit dem VINDTA-Analysesystem (Mintrop et al., 2000) durchgeführt. Die zur Titration verwendete Salzsäure ( $\sim 0.1 \text{ Mol HCl}$ ,  $\sim 0.6 \text{ Mol NaCl}$ ) entstammt einem Ansatz von Dr. L. Mintrop (Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften) aus 25 L deionisiertem Wasser, NaCl (Merck, Darmstadt, Deutschland) und HCl (Titrisol®, Merck, Darmstadt, Deutschland). Der Säurefaktor ist von Prof. A. G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, USA) mit  $0.097723 \pm 0.000014 \text{ mol/kg}$  bestimmt worden. Die Qualitätssicherung der Analysen wird mit der Verwendung von 21 CRM der *Batches* #41, #45, #47 gewährleistet. Die Standardabweichung der Residuen von zertifizierten und gemessenen  $A_T$  beträgt bei einer durchschnittlichen Überschätzung der CRM-Werte von  $0.27 \mu\text{mol/kg}$ ,  $\pm 1.29 \mu\text{mol/kg}$ .

## 4 Verfahren zur Quantifizierung von anthropogenem CO<sub>2</sub>

### 4.1 Methode nach Chen und Millero (1979) und Poisson und Chen (1987) [CMP]

Unabhängig voneinander schlagen Brewer (1978) und Chen und Millero (1979) eine ähnliche Methode zur Berechnung des anthropogenen CO<sub>2</sub> Signals vor. Brewer (1978) legt dabei das Gewicht auf die Rekonstruktion von  $p\text{CO}_2$ -Oberflächenwerten. Chen und Millero (1979) sehen den Schwerpunkt in einer Quantifizierung von  $C_T$ -Änderungen in der durchmischten Deckschicht. Dabei formuliert Brewer (1978) die Aussagen seiner Berechnungen sehr vorsichtig und rekonstruiert den  $p\text{CO}_2$  für lediglich eine Wassermasse (AAIW), Chen und Millero (1979) hingegen quantifizieren den anthropogenen  $C_T$ -Anteil über die ganzen Wassersäule. Die in der Literatur eindeutige Bevorzugung der quantifizierenden Methode nach Chen und Millero (1979) ist vermutlich durch eine immer mehr in den Vordergrund rückende Diskussion um CO<sub>2</sub>-Bilanzen und Quantifizierungen von CO<sub>2</sub>-Quellen und CO<sub>2</sub>-Senken zu erklären. Dabei erfolgte meistens eine strikte Übernahme der formalen Vorgehensweise der Methode von Chen und Millero (1979), auch wenn die in Details abweichende Methode von Brewer (1978) in manchen Punkten Ansätze einer realitätsgetreueren Rekonstruktion ermöglichte. Die Methode von Chen und Millero (1979) ist bis auf kleine Änderungen von Chen und Mitarbeitern selbst (Chen, 1993; Poisson und Chen, 1987) weitgehend beibehalten worden und wird auch in der neueren Literatur noch vielfach angewendet (Körtzinger et al., 1998; Körtzinger et al., 1999; Wanninkhof et al.,

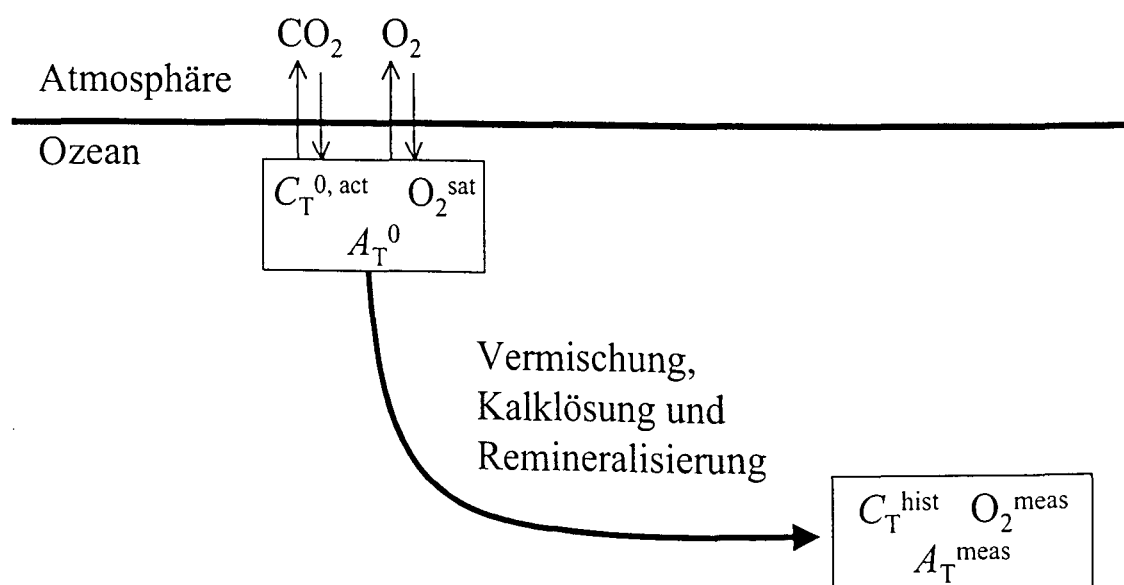


Abb. 15: Schema  $C_T$ -prägender Prozesse [vgl. Abb. 16 sowie Text].

1999), so dass in den folgenden Betrachtungen die im allgemeinen unberücksichtigten Detailabweichungen der Arbeit von Brewer (1978) nicht mit einbezogen werden. Die Genauigkeit des Verfahrens wird von Körtzinger et al. (1998) für junge (qualitativ hochwertige) Datensätze mit  $\pm 10 \mu\text{mol/kg}$  angegeben.

Den Methoden liegt folgendes Bild zu Grunde: Ein Wasserpaket in der durchmischten Deckschicht (Oberfläche) steht bzgl. des  $p\text{CO}_2$  mit der darüber liegenden Atmosphäre in einem thermodynamischen Gleichgewichts- oder auch Ungleichgewichtszustand. Dieser Zustand kann sich solange ändern, bis das Wasserpaket dem Einfluss der Atmosphäre durch Konvektion oder Advektion in die Tiefe entzogen wird. Beim letzten Kontakt mit der Atmosphäre hat das Wasserpaket einen sogenannten vorgeprägten (*preformed*)  $C_T$ -Gehalt ( $C_T^0$ ).  $C_T^0$  ist dabei bestimmt durch den atmosphärischen  $p\text{CO}_2$ , die Alkalinität des Wasserpaketes sowie einen Disäquilibriumsterm. Nachdem das Wasserpaket der Atmosphäre entzogen ist, kann eine Änderung des  $C_T$ -Gehaltes nur noch über drei Mechanismen erfolgen, durch Remineralisierung von organischem Material, durch Lösung von Kalkhartschalen oder durch Vermischung. Der Abbau biogenen Materials und die Vermischung können abgeschätzt werden, so dass für jedes Wasserpaket eine Rückrechnung auf ursprüngliche  $C_T$ -Gehalte ( $C_T^{0, \text{hist}}$ ) möglich ist. Der  $C_T^{0, \text{hist}}$ -Wert kann mit einem aktuellen vorgeprägten  $C_T$ -Wert ( $C_T^{0, \text{act}}$ ) seiner Bildungsregion verglichen werden, so dass die Differenz beider Werte ein direktes Maß für die Zunahme an  $C_T$  auf Grund atmosphärischer  $p\text{CO}_2$ -Änderungen ist.

Im Einzelnen sind die Schritte zur Separation eines anthropogenen CO<sub>2</sub>-Signals in Abb. 16 dargestellt. Dabei werden im ersten Schritt alle  $A_T$ - und  $C_T$ -Messwerte auf einen festen Salzgehalt normiert um Konzentrations-, Verdünnungs- und Mischungsvorgänge zu kompensieren. Hierdurch wird eine Vergleichbarkeit der Werte untereinander gewährleistet, und der Grundstein für die Ableitung vorgeprägter  $A_T$ - und  $C_T$ -Funktionen der Oberfläche gelegt (vgl. auch Abb. 15). Die Bestimmung der Oberflächenfunktionen basiert auf bekannten linearen Abhängigkeiten normalisierter  $A_T$ -Werte ( $nA_T$ ) mit der Oberflächentemperatur (Edmond, 1974). Die Beziehungen sollen aktuell geprägte Oberflächenwerte von  $A_T$ - und  $C_T$ - ( $nA_T^0$  bzw.  $nC_T^{0, \text{act}}$ ) im Untersuchungsgebiet wiedergeben. Bei der Verwendung der Oberflächendaten ist für  $A_T$  und  $C_T$  zu unterscheiden,  $A_T$  bleibt bei verändertem  $p\text{CO}_2$  gleich,  $C_T$  trägt hingegen das aktuelle  $p\text{CO}_2$ -Oberflächensignal (quasi das volle anthropogene CO<sub>2</sub>-Signal).



- Verfahren zur Quantifizierung von anthropogenem CO<sub>2</sub> -

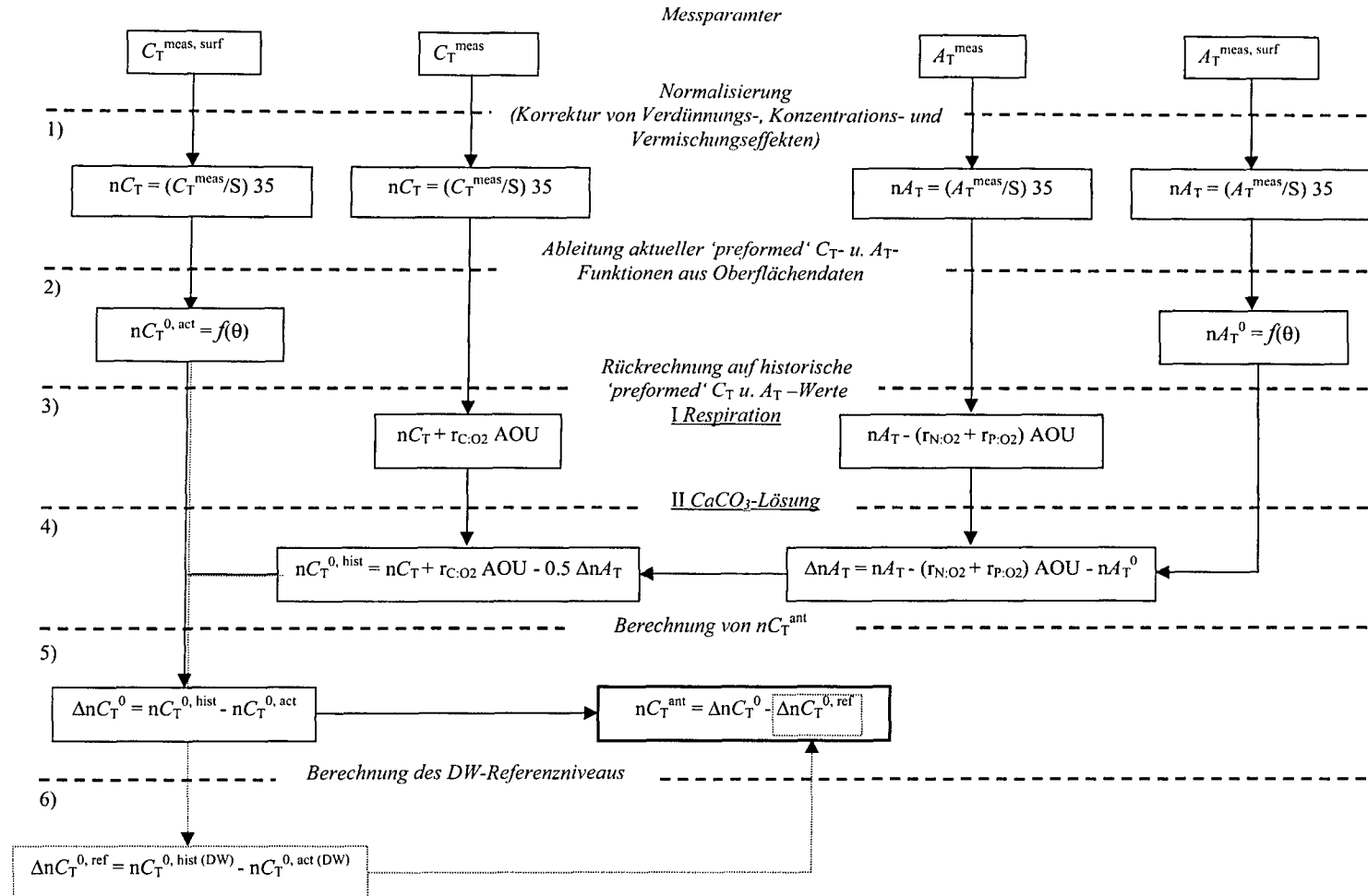
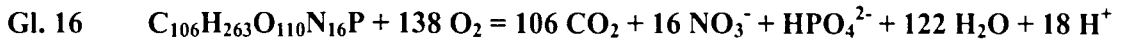


Abb. 16: Berechnungsschema zur Separation von anthropogenem CO<sub>2</sub> (nC<sub>T</sub><sup>ant</sup>) in sechs Schritten nach CMP.

In den Schritten drei und vier werden aus den normalisierten Eingangsparametern  $nA_T$  und  $nC_T$  die Beiträge durch Abbau biogenen Materials abgerechnet. Der Anteil an  $C_T$  durch Remineralisierung von organischem Material kann nach dem *Redfield-Ketchum-Richards-Modell* (Redfield et al., 1963) mit folgender stöchiometrischer Gleichung erfasst werden:

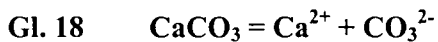


Der  $C_T$ -Anteil durch Remineralisierung lässt sich mit den Elementarverhältnissen P:N:C:O<sub>2</sub> ( $r_{P:N:C:O_2}$ ) entsprechend Gl. 16 mit 1:16:116:-138 durch die sogenannte scheinbare Sauerstoffzehrung oder AOU (*Apparent Oxygen Utilization*) durchführen. Die AOU ist definiert als die Differenz des Sauerstoffgehaltes von Sättigungs- und Messwert einer Probe.

$$\text{Gl. 17} \quad AOU = O_2^{sat}(\theta, S) - O_2^{meas}$$

Auch für die Rückrechnung auf  $nA_T^0$ -Werte ist der Remineralisierungsprozess zu berücksichtigen, da nach Gl. 16 pro Mol organischer Substanz 18 Mol  $H^+$ -Ionen frei werden. Es erfolgt formal eine in-situ Titration der Karbonatspezies mit Salpetersäure (und zu geringem Anteil mit Dihydrogenphosphat), wobei sich mit dem  $HPO_4^{2-}$ -Ion der  $A_T$ -Wert wieder um 1 Mol erhöht. Die  $A_T$ -Änderung wird danach pro Mol remineralisierter organischer Substanz um 17 Mol erniedrigt.

Die Lösung von Kalziumkarbonathartschalen durch Druck-, Temperatur- und pH-Änderungen mit zunehmender Tiefe ist stöchiometrisch in Gl. 18 formuliert:



Nach den Definitionen für  $A_T$ - und  $C_T$ - in Gl. 3 und Gl. 5 führt die Stöchiometrie der Gl. 18 pro Mol gelöstem Kalziumkarbonat zu einer  $A_T$ -Erhöhung um 2 Mol und einer  $C_T$ -Erhöhung um 1 Mol. Die  $A_T$ -Änderung durch Kalziumkarbonatlösung ( $\Delta nA_T$ ) ist aus der Differenz von respirationskorrigiertem  $nA_T$  und vorgeprägtem  $nA_T$  bestimmbar. Aus Gl. 18 folgend, entspricht die Hälfte von  $\Delta nA_T$  dem Anteil von Kalziumkarbonatlösung an der Änderung des  $C_T$ -Wertes eines ‚gealterten‘ Wasserpaketes. Der ursprüngliche  $C_T$ -Gehalt ( $nC_T^{0, hist}$ ) kann somit rekonstruiert werden, so dass im fünften Schritt aus der Differenz von aktuellem und historisch - vorgeprägtem  $C_T$  die Größe des anthropogenen CO<sub>2</sub>-Signals ermittelt werden kann (Chen und Millero, 1979). Eine logische Wertung des anthropogenen CO<sub>2</sub>, d.h. hohe, positive Werte für ein

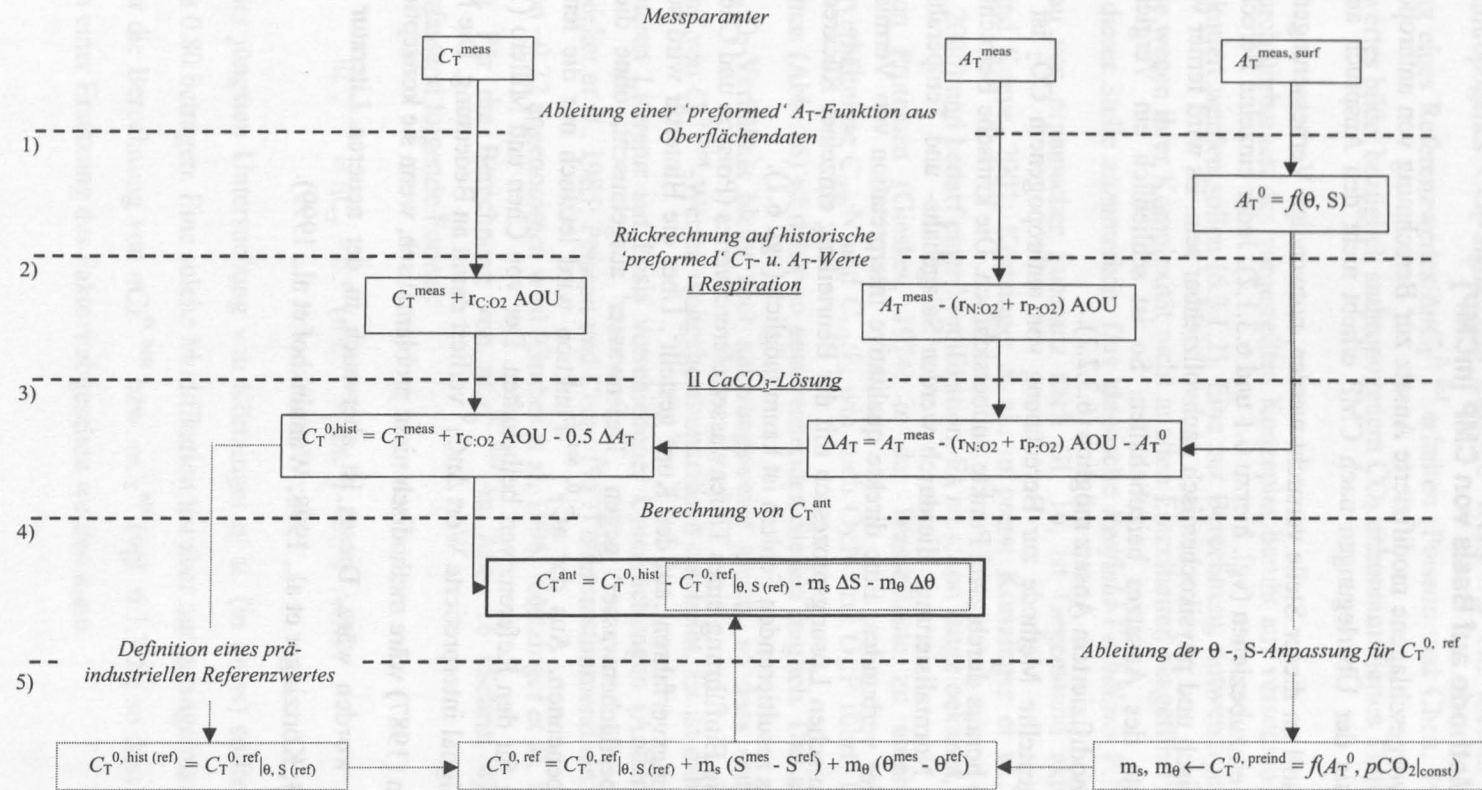


Abb. 17: Berechnungsschema zur Separation von anthropogenem CO<sub>2</sub> ( $C_T^{\text{ant}}$ ) in fünf Schritten nach dem mCMP-Verfahren.

In Anlehnung an das in Abb. 16 dargestellte Übersichtsschema zur Berechnung von  $nC_T^{\text{ant}}$  ist in Abb. 17 der hier vorgeschlagene modifizierte Ansatz abgebildet. Von einer Normalisierung der Eingangsparameter wird aus später erläuterten Gründen abgesehen. Stattdessen werden notwendige  $A_T$ -Parametrisierungen zur Bestimmung vorgeprägter Werte auf potenzielle Temperatur und Salzgehalt durchgeführt. Hierbei wird ein Term für ein Frischwasserendmember zugelassen. Die Zurückrechnung der Eingangsparameter auf vorgeprägte  $C_T$ -Werte erfolgt im Weiteren analog zu dem von CMP vorgestellten Verfahren. Der anthropogene Anteil ( $C_T^{\text{ant}}$ ) an den so erhaltenen  $C_T^{0, \text{hist}}$ -Werten ist durch den Vergleich mit einem vorindustriellen  $C_T$ -Referenzwert ( $C_T^{0, \text{ref}}$ ) ermittelbar.

Die Berechnung des Referenzwertes erfolgt in zwei Stufen. Zunächst wird nach den Schritten 1-3 (Abb. 17) für mit anthropogenem CO<sub>2</sub> unkontaminiertes Tiefenwasser ein  $C_T^{0, \text{hist}}$  abgeleitet und als Referenzwert mit zugehörigem Salzgehalt ( $S^{\text{ref}}$ ) und potenzieller Temperatur ( $\theta^{\text{ref}}$ ) festgelegt. In der zweiten Stufe werden für diesen Referenzwert Koeffizienten bestimmt, um ihn auf andere Wassermassencharakteristika bezüglich vorindustrieller  $C_T$  anzupassen.

Zur Anpassung wird ein zweites Mal die  $\theta$ -S-abhängige  $A_T^0$ -Funktion aus Schritt 2 herangezogen. Hierfür werden mit einem konstanten vorindustriellen Oberflächen- $p\text{CO}_2$  (geschätzt) und einem artifiziellen  $A_T^0$ -Datensatz  $C_T$ -Gehalte der Oberflächenschicht berechnet. Der artifizielle Datensatz ist so konstruiert, dass er realistische Temperatur- und Salzgehaltsbereiche abdeckt. Aus den errechneten  $C_T^0$ -Werten wird im folgenden eine  $\theta$ -S-abhängige  $C_T^{0, \text{preind}}$ -Funktion abgeleitet. Ein Achsenabschnitt für ein Frischwasserendmember wird in Übereinstimmung mit den  $A_T$ -Parametrisierungen zugelassen (vgl. 6.1). Die Steigungskoeffizienten für potenzielle Temperatur und Salzgehalt ( $m_\theta$ ,  $m_S$ ) werden dann zur Anpassung des  $C_T^{0, \text{ref}}|_{\theta, S(\text{ref})}$  verwendet. Der Anpassung liegt damit ein Modell zu Grunde, dass die Aufnahmekapazität für CO<sub>2</sub> mit sich verschiebenden Wassermassencharakteristika allein über Temperatur- und Salzgehaltsänderungen erfasst. Die Logik des Ansatzes wird im Ergebnisteil der Arbeit weiter differenziert und begründet.



### 4.3 Methode nach Gruber et al. (1996) [GSS]

Gruber et al. (1996) haben eine Methode zur Berechnung von anthropogenem CO<sub>2</sub> vorgeschlagen, die sich von den physikochemischen und biochemischen Parametrisierungen her wenig von der zuvor beschriebenen Quantifizierungsmethode von CMP unterscheidet [vgl. 1) bis 4) Abb. 16 vs. 1) bis 3) Abb. 18]. Grundlage der neueren Methode ist die Definition der Größe C\*:

$$\text{Gl. 20} \quad C^* = C_T - 0.5 \cdot (A_T^{\text{meas}} - A_T^0) - 0.78 \cdot \text{AOU}$$

C\* ist bis auf die (fehlende) Normalisierung praktisch identisch mit  $nC_T^{0, \text{hist}}$  (vgl. 6.3.1). C\* stellt den Gesamtkarbonatgehalt eines Wasserpaketes beim letzten Kontakt mit der Atmosphäre dar. Die mathematische Berücksichtigung von C<sub>T</sub>-Änderungen durch Kalklösungs- und Remineralisierungsprozessen in Gl. 20 machen eine solche Definition möglich.

Zur Quantifizierung des anthropogenen Anteils an einem C\* wird ein vorindustrieller C\*-Wert in zwei Schritten berechnet. Zunächst wird für einen vorindustriellen atmosphärischen fCO<sub>2</sub> (280 µatm) und den vorgeprägten Alkalinitätswert (A<sub>T</sub><sup>0</sup>) der C\*-Wert im thermodynamischen Gleichgewicht (C\*<sub>eq(280)</sub>) berechnet und von C\* abgezogen:

$$\text{Gl. 21} \quad \Delta C^* = C^* - C_{\text{eq}(280)}^*$$

ΔC\* wird von Gruber et al. (1996) in Anlehnung an ein vorindustrielles CO<sub>2</sub>-Fließgleichgewicht, d. h. atmosphärische fCO<sub>2</sub>-Verhältnisse ohne anthropogene Einflüsse, als quasi-konservative Größe angenommen. Für die industrielle Situation ändert sich ΔC\* mit erhöhtem atmosphärischen fCO<sub>2</sub>. Bei Kenntnis der Partialdruck(un)gleichgewichtsverhältnisse (ΔC<sub>dis</sub>) wird der anthropogene Anteil an C\* (C<sup>ant</sup>) durch drei Terme berechenbar:

$$\text{Gl. 22} \quad C^{\text{ant}} = C^* - C_{\text{eq}(280)}^* - \Delta C_{\text{dis}}$$

ΔC<sub>dis</sub> kann auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden. Die gewählte Bestimmungsart beruht auf den Eigenschaften des zu analysierenden Wasserpaketes selbst. Stammt das entsprechende Wasserpaket von einer tieferen Isopykne und ist zudem weit entfernt von seiner Bildungsregion, so ist das Wasserpaket auf Grund seines geschätzten 'hohen' Alters frei von anthropogenem CO<sub>2</sub> (Methode I) und die Variabilität der quasi-konservativen Größe ΔC\* ist weitge-



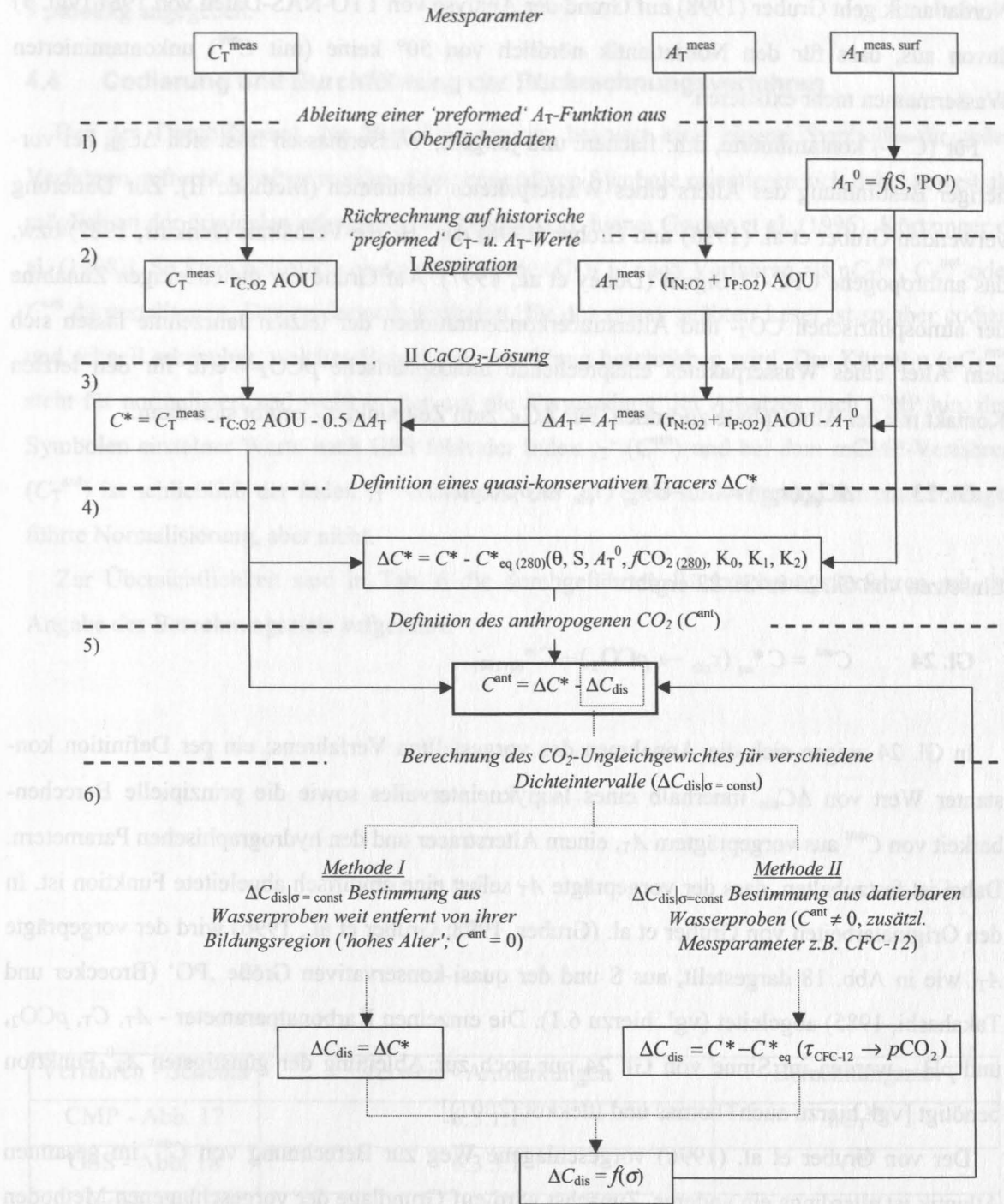


Abb. 18: Berechnungsschema zur Separation von anthropogenem CO<sub>2</sub> ( $C^{ant}$ ) in sechs Schritten nach dem GSS-Verfahren.



hend durch die Mischung der beteiligten Wassermassen-Endglieder bestimmt. Für den Nordatlantik geht Gruber (1998) auf Grund der Analyse von TTO-NAS-Daten von 1981 (vgl. 5) davon aus, dass für den Nordatlantik nördlich von 50° keine (mit  $C^{\text{ant}}$ ) unkontaminierten Wassermassen mehr existieren.

Für ( $C^{\text{ant}}$ -) kontaminierte, d.h. flachere und jüngere, Wassermassen lässt sich  $\Delta C_{\text{dis}}$  bei vorheriger Bestimmung des Alters eines Wasserpaketes bestimmen (Methode II). Zur Datierung verwenden Gruber et al. (1996) und Gruber (1998) das  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Verhältnis (Jenkins, 1987) bzw. das anthropogene CFC-11-Signal (Doney et al., 1997). Auf Grund der gleichzeitigen Zunahme der atmosphärischen CO<sub>2</sub>- und Alterstracerkonzentrationen der letzten Jahrzehnte lassen sich dem Alter eines Wasserpaketes entsprechende atmosphärische  $p\text{CO}_2$ -Werte für den letzten Kontakt mit der Atmosphäre zuordnen. Für  $\Delta C_{\text{dis}}$  zum Zeitpunkt  $\tau_{\text{cfc}}$  ergibt sich dann:

$$\text{Gl. 23} \quad \Delta C_{\text{dis}}(\tau_{\text{cfc}}) = C^* - C^*_{\text{eq}}(\tau_{\text{cfc}} \rightarrow p\text{CO}_2)$$

Einsetzen von Gl. 23 in Gl. 22 ergibt:

$$\text{Gl. 24} \quad C^{\text{ant}} = C^*_{\text{eq}}(\tau_{\text{cfc}} \rightarrow p\text{CO}_2) - C^*_{\text{eq}(280)}$$

In Gl. 24 zeigen sich die Annahmen des vorgestellten Verfahrens: ein per Definition konstanter Wert von  $\Delta C_{\text{dis}}$  innerhalb eines Isopykneintervalles sowie die prinzipielle Berechenbarkeit von  $C^{\text{ant}}$  aus vorgeprägtem  $A_T$ , einem Alterstracer und den hydrographischen Parametern. Dabei ist festzuhalten, dass der vorgeprägte  $A_T$  selbst eine empirisch abgeleitete Funktion ist. In den Originalarbeiten von Gruber et al. (Gruber, 1998; Gruber et al., 1996) wird der vorgeprägte  $A_T$ , wie in Abb. 18 dargestellt, aus  $S$  und der quasi-konservativen Größe „PO“ (Broecker und Takahashi, 1985) abgeleitet (vgl. hierzu 6.1). Die einzelnen Karbonatparameter -  $A_T$ ,  $C_T$ ,  $p\text{CO}_2$ , und  $\text{pH}$  - werden im Sinne von Gl. 24 nur noch zur Ableitung der günstigsten  $A_T^0$ -Funktion benötigt [vgl. hierzu auch Thomas und Ittekkot (2001)].

Der von Gruber et al. (1996) vorgeschlagene Weg zur Berechnung von  $C^{\text{ant}}$  im gesamten Atlantik ist allerdings ein anderer. Zunächst wird auf Grundlage der vorgeschlagenen Methoden  $\Delta C_{\text{dis}}$  für mehrere Isopyknenintervalle unterhalb der Thermoklinen bestimmt. Dabei ist das Disäquilibrium für ein Intervall invariant, so dass anschließend jeder Probe eines zugeordneten Intervalls der anthropogene Anteil an  $C_T$  mit Gl. 22 berechnet werden kann. Die Genauigkeit des

Verfahrens wird von Gruber et al. (1996) für die Datensätze von TTO und SAVE (vgl. 5) mit  $\pm 9 \mu\text{mol/kg}$  angegeben.

#### 4.4 Codierung und Durchführung der Rückrechnungsverfahren

Bei der Durchführung der Berechnungen ist bewusst eine eigene Symbolik für jedes Verfahren aufrecht erhalten worden. Die verwendeten Symbole orientieren sich dabei soweit als möglich an der originalen oder neueren Literatur [vgl. hierzu Gruber et al. (1996), Körtzinger et al. (1998)]. So kann beispielsweise anthropogenes CO<sub>2</sub> je nach Verfahren als  $nC_T^{\text{ant}}$ ,  $C_T^{\text{ant}}$  oder  $C^{\text{ant}}$  dargestellt sein. Das erscheint kompliziert, für den etwas geübten Leser ist so aber codiert und schnell erkennbar, welches Berechnungsverfahren beschrieben wird. Das Kürzel n ( $nC_T^{\text{ant}}$ ) steht für normalisiert und weist immer auf die Verwendung des Ansatzes nach CMP hin, den Symbolen einzelner Werte nach GSS fehlt der Index „T“ ( $C^{\text{ant}}$ ) und bei dem mCMP-Verfahren ( $C_T^{\text{ant}}$ ) ist schließlich der Index „T“ vorhanden, das „n“, eben stellvertretend für eine durchgeführte Normalisierung, aber nicht.

Zur Übersichtlichkeit sind in Tab. 6 die durchgeführten Rückrechnungsverfahren mit der Angabe des Berechnungsziels aufgeführt.

Verfahren - Schema	Verweis - Anmerkungen	Berechnungsziel
CMP - Abb. 17	6.3.1.1	$nC_T^{\text{ant}}$
GSS - Abb. 18	6.3.3.1	$C^{\text{ant}}$
mCMP - Abb. 17	6.3.2	$C_T^{\text{ant}}$
mCMP - (Abb. 17)	6.4.3 - (6.1) $m_S$ und $m_\theta$ aus empirischer $C_T^0$ -Funktion	Bestimmung des Normalisierungseffektes

**Tab. 6: Übersicht der im Weiteren durchgeführten Rückrechnungsverfahren mit Angabe des Berechnungsziels.**

#### 4.5 Zeitliche Analyse von C<sub>T</sub>-Beobachtungen mit Hilfe multipler linearer Regression [MLR]

Ein zunehmend in den Vordergrund rückender Ansatz zur quantitativen Verfolgung eines anthropogenen CO<sub>2</sub>-Signals beruht auf der Analyse von Zeitreihen. Verschiedene Forschungsprogramme (GEOSECS, TTO, WOCE) haben seit 1972 ozeanographische und chemische Parameter wie Temperatur, Salzgehalt, Nährstoffe, Sauerstoff, C<sub>T</sub> und A<sub>T</sub> in Tiefenprofilen verfügbar gemacht. Bei ausreichender Qualität und Menge an Daten müssten sich zeitliche Trends im ozeanischen CO<sub>2</sub>-Inventar ermitteln lassen (Brewer et al., 1997; Wallace, 1995). Für einen historischen Datensatz wird danach durch multiple lineare Regression unabhängiger, ozeanographischer und chemischer Parameter auf den gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoff eine Referenzgleichung ermittelt. Zu einem späteren Zeitpunkt sollte aus Messungen der unabhängigen Parameter in derselben Region der zeitliche Eintrag von atmosphärischem CO<sub>2</sub> in der Zwischenzeit berechenbar werden. Die Differenz von aktuell gemessenen C<sub>T</sub>-Werten und aus der Referenzgleichung berechneten C<sub>T</sub>-Werten sollte damit ein direktes quantitatives Maß für die anthropogene CO<sub>2</sub>-Zunahme darstellen. Die mathematischen Voraussetzungen für den Regressionsansatz sind lineare, zumindest aber angenähert lineare Beziehungen zwischen den unabhängigen Variablen und C<sub>T</sub> als abhängiger Variable.

Die mathematische Behandlung des multiplen Regressionsansatzes entspricht dem Regressionsmodell der einfachen linearen Regression. Die Beschreibung einer hypothetischen idealen Stichprobe mit den unabhängigen Merkmalen  $x_j$  ( $j = 1 - k$ ) und der abhängigen Größe  $y_i$  wird wie folgt dargestellt:

$$\text{Gl. 25} \quad y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ji} + u_i, \quad i = 1 \dots n, \beta_j \neq 0 \text{ für alle } j$$

$\beta_0, \beta_j, j = 1 \dots k$                       Regressionskonstante/-koeffizient einer idealen Stichprobe

$u_i$     Störvariable einer idealen Stichprobe

Die Störvariable  $u_i$  beschreibt darin die Größe des nicht linear mit  $y_i$  korrelierbaren Anteils. Ursache für das Vorhandensein einer Störvariablen sind Grenzen in den Genauigkeiten der Ausgangsdaten. Die Störvariablen folgen im idealisierten Fall einer statistischen Zufallsverteilung, im Allgemeinen der Normalverteilung. Die Summe über alle Störvariablen ist dabei gleich null.

Zur Herleitung einer multiplen Regressionsgleichung wendet man die ‚Methode der kleinsten Fehlerquadrate‘ an und erhält eine sog. Regressionshyperebene ( $\hat{y}_i$ ):

$$\text{Gl. 26} \quad y_i = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_{ij} + d_i$$

$b_0$                       Regressionskonstante

$b_j, j = 1 \dots k$     (partielle) Regressionskoeffizienten

$$\text{Gl. 27} \quad \hat{y}_i = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_{ji}$$

$i = 1 \dots n, b_j \neq 0, j = 1 \dots k$     Regressionshyperebene

Die symbolische Umwandlung der Regressionskoeffizienten bzw. -konstante von  $\beta_j$  ( $\beta_0$ ) auf  $b_j$  ( $b_0$ ) und von  $u_i$  auf  $d_i$  in Gl. 25 und Gl. 26 bringt das Arbeiten mit einer realen Stichprobe zum Ausdruck. Diese Differenzierung hat einen statistischen Hintergrund. Die Werte realer Stichproben müssen nicht unbedingt die 'wahre' stochastische Funktion repräsentieren, d.h. die Koeffizienten der Hyperebene sind im Allgemeinen fehlerbehaftet. Im Wesentlichen sollte die Abweichung realer und idealer Regressionskoeffizienten/-konstanten durch den begrenzten Stichprobenumfang bedingt sein, sie kann aber auch von nicht linear erfassbaren Zusammenhängen zwischen  $y_i$  mit den  $x_j$  abhängen. Nur angenähert lineare Zusammenhänge müssen sich auch in der realen Störvariablen  $d_i$  widerspiegeln.

Grundlegend für die Aussagekraft einer Zeitreihenanalyse ist die analytische Vergleichbarkeit der verwendeten Datensätze. Unstimmigkeiten in der Datenqualität können anderenfalls direkt in die Größe einer vermeintlichen Änderung der beobachteten abhängigen Variablen ( $C_T$ ) eingehen.



## 5 Verwendete Datensätze

Für den Nordatlantik steht seit 1977 eine stetig anwachsende Datenbasis mit chemischen und ozeanographischen Parametern zur Verfügung. Der Zugang zu den Daten besteht über drei verschiedene Online-Datenbanken. Die Datenbanken des *Carbon Dioxide Information Analysis Center* (CDIAC) und der *National Oceanographic and Atmospheric Administration* (NOAA) haben dabei keine bzw. geringe Beschränkungen beim Datenzugang, die Datenbank des *Carbon Dioxide in the North Atlantic Ocean*-Projektes (CARINA) gewährt lediglich seinen (datenerhebenden) Partnern vollen Zugang. Die Hinzunahme von Datensätzen anderer CO<sub>2</sub>-Arbeitsgruppen als der des IfMK erfolgt zum einen zur repräsentativen Bestimmung von vorgeprägten  $A_T$ - und  $C_T$ -Werten und zum anderen zur Erprobung einer zeitlichen Analyse der ozeanischen

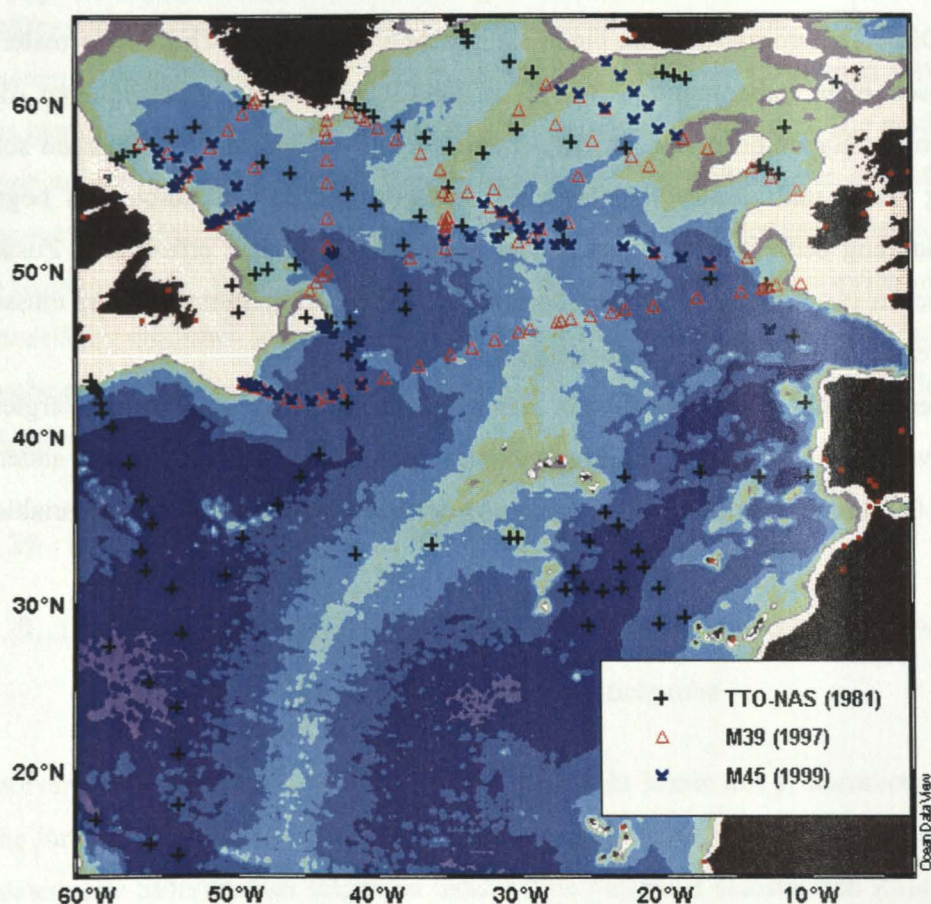


Abb. 19: Übersicht der in diese Arbeit einbezogenen Stationen der TTO-NAS, Meteor 39 und Meteor 45 Expeditionen zwischen 15-66°N und 10-60°W.



CO<sub>2</sub>-Zunahme im Bereich von Dekaden. Die Bestimmung der vorgeprägten Werte erfolgt aus Daten der durchmischten Deckschicht bis 50 m Tiefe. Quasi-synoptische Datensätze sind für die Ableitung von  $C_T^0$  und auch jeweils für die zeitliche Analyse der CO<sub>2</sub>-Zunahme erforderlich. Alle verwendeten Datensätze und die aus ihnen bezogenen Messparameter sind in Tab. 7 aufgeführt.

Die Erarbeitung signifikanter Aussagen kann nur durch eine ausreichende Datenmenge und Datenqualität erzielt werden, so dass im Folgenden auf die Qualität der verwendeten Datensätze eingegangen werden soll. Die Qualität der jüngeren Datensätze von den Forschungsfahrten *RV Knorr 151-2*, *FS Meteor 39-2/3/4*, *FS Meteor 45-2/3* ist weitgehend durch die entsprechenden Fahrtberichte (Johnson et al., in press; Schott et al., 1999; Schott et al., 2000) dokumentiert. Auf diesen Fahrten sind  $A_T$ - und  $C_T$ -zertifizierte Referenzmaterialien für die Bestimmung der Karbonatparameter verwendet worden. Die Methoden der  $C_T$ - und  $A_T$ -Messung sind im *Handbook of methods for the analysis of various parameters of the carbon dioxide system in sea water* (DOE, 1994), wie bereits zuvor in kurzer Form im entsprechenden Material und Methoden Teil (3.3, 3.4), beschrieben. Die erreichten Genauigkeiten folgen mit etwa  $\pm 2$   $\mu\text{mol/kg}$  in  $C_T$  und  $\pm 4$   $\mu\text{mol/kg}$  in  $A_T$  den Vorgaben in Tab 2. Die Genauigkeit in der pH-Messung ist auf Grund der gezeigten Untersuchungen (3.2.3.5) mit mindestens  $\pm 0.008$  pH anzunehmen.

Die  $A_T$ -Oberflächenwerte des SAVE-Datensatzes sind von Takahashi aus  $C_T$  und  $f\text{CO}_2$  berechnet worden und sind mit einer Genauigkeit von  $\pm 4$   $\mu\text{mol/kg}$  abzuschätzen (Gruber et al., 1996; ODF, 1992). Die  $A_T$ -Oberflächenwerte des OACES-Datensatzes beruhen auf potentiometrischen Titrations und sind nach Wanninkhof et al. (1999) aus thermodynamischen Konsistenzberechnungen mit einer Präzision von  $\pm 4.8$   $\mu\text{mol/kg}$  abgeschätzt worden.

Datensatz	Jahr	Verwendete Messparameter	Gebiet
TTO-NAS	1981	$\theta$ , S, O <sub>2</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Si, $C_T$ , $A_T$	15–66°N 12–60°W
SAVE	1988/89	$\theta$ , S, $A_T^{\text{surf}}(-50 \text{ m})$	30–54°S 15–60°W
OACES	1993	$\theta$ , S, $A_T^{\text{surf}}(-50 \text{ m})$	41–64°N ~20°W
<i>RV Knorr 151-2</i>	1997	$\theta$ , S, $C_T^{\text{surf}}(-5 \text{ m})$	27–64°N 8–42°W
<i>FS Meteor 39-2/3/4</i>	1997	$\theta$ , S, O <sub>2</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Si, $C_T$ , $A_T$	42–62°N 10–57°W
<i>FS Meteor 45-2/3</i>	1999	$\theta$ , S, O <sub>2</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Si, $C_T$ , pH <sub>T</sub>	42–63°N 12–56°W

**Tab. 7: Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten Daten(sätze).**

Für den Datensatz der *Transient Tracers in the Ocean - North Atlantic Study* (TTO-NAS) ist die Datenqualität der Karbonatparameter im Einzelnen außerordentlich schwierig zu beurteilen. Letzteres liegt vor allem daran, dass die analytischen Methoden zum Zeitpunkt der Datenaufnahme bezüglich Standardisierungen und Referenzmaterialien noch nicht nach dem heutigen Stand entwickelt waren. In der vorliegenden Arbeit wird mit einer überarbeiteten Version der Karbonatdaten von Takahashi und Brewer (1986) gearbeitet, bei der aus  $A_T$ - und  $fCO_2$ -Messwerten  $C_T$  mit den Konstanten nach Mehrbach et al. (1973) berechnet worden sind. Dieser Datensatz ist bereits von Gruber et al. (1996) auf seine Qualität hin untersucht worden. In Zusammenarbeit mit der *Carbon Dioxide Research Group* der *Scripps Institution of Oceanography* beziffern Gruber et al. (1996) die Genauigkeit in  $C_T$  mit  $\pm 5.1 \mu\text{mol/kg}$  bei systematischen  $C_T$ -Unterschätzung von  $3.4 \mu\text{mol/kg}$ . Die Qualität der  $A_T$ -Daten wird mit  $\pm 3.5 \mu\text{mol/kg}$  angenommen. Nach den folgenden Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ist die Qualität der  $A_T$ -Daten in Teilen sicherlich zu optimistisch eingeschätzt worden.

Die konkrete Beschreibung der  $A_T$ -Messmethode ist bei Brewer et al. (1986) und dem entsprechenden Datenbericht (TTO, 1986) zu finden. Die maßgebliche Unsicherheit in den  $A_T$ -Werten resultiert vermutlich aus fehlerbehafteten Kalibrationen der Titrationszellen (Brewer et al., 1986) und/oder aus fehlerhaft eingestellten Säuren zur  $A_T$ -Titration wie anhand von Abb. 20 A-F deutlich wird. Hier sind für verschiedene TTO-Stationen im zentralen Nordatlantik  $A_T$ -Vertikalprofile und nahegelegene Profile der M39 Fahrt dargestellt. Die  $A_T$ -Profile sollten unterhalb der Deckschicht für einen hydrographisch unveränderten Nordatlantik nahezu die selben Profile ergeben, da auf dekadischen Zeitskalen bei  $pCO_2$ -Erhöhung die Zunahme von Kalklösungsprozessen im Nordatlantik zu vernachlässigen sind. Für die TTO-Stationen 204 (A) und 228 (C) scheinen unveränderte  $A_T$ -Werte auch gegeben, bei den Stationen 117 (E) und 214 (B) zeichnet sich aber ein leichter Offset ins Negative bzw. ins Positive ab, bei Station 116 (D) sind negative Abweichungen in den TTO-Daten von  $20\text{-}50 \mu\text{mol/kg}$  in keinem Fall mit maximalen Toleranzen der Reproduzierbarkeiten zu vereinbaren. Bei (F) zeigen sich bis etwa  $800 \text{ m}$  Abweichungen zwischen den  $A_T$  der TTO-NAS und M39 um etwa  $15 \mu\text{mol/kg}$ , bei  $\sim 1300 \text{ m}$  stimmen die  $A_T$ -Werte im Rahmen heutiger Messgenauigkeiten überein. Solche Variabilität in den oberen  $1000 \text{ m}$  spiegelt wahrscheinlich die hydrographische Variabilität wider. Nahe der Gibbs-Bruch-Zone sind häufig Verlagerung des mächtigen NAC zu beobachten, der eine eigene Temperatur-, Salzgehalts- und  $A_T$ -Charakteristik besitzt.



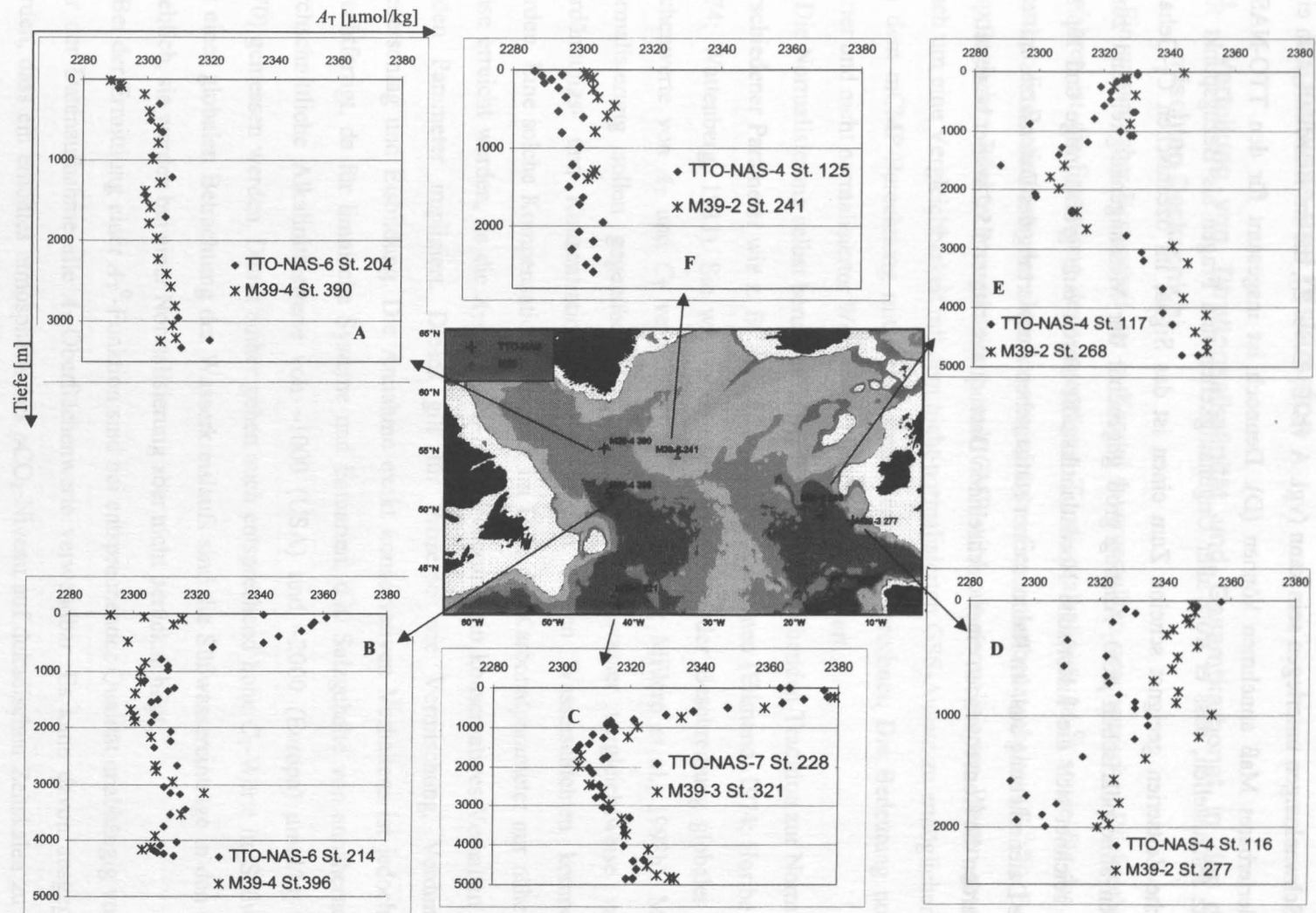


Abb. 20:  $A_T$ -Werte der TTO-NAS (1981) im Vergleich mit ausgewählten Stationen der Meteor- Expedition M39 (1997).

In Abb. 20 ist zu erkennen, dass innerhalb eines Fahrtabschnittes die Qualität der Messungen starken Schwankungen unterlegen sein kann (vgl. A vs. B; D vs. E), die im Einzelfall auch ein nicht tolerierbares Maß annehmen können (D). Dennoch ist insgesamt für den TTO-NAS-Datensatz festzustellen, dass er trotz aller Ungenauigkeiten und Fragen als Bezugspunkt für dekadische Zeitserien geeignet scheint. Zum einen ist das Signal im ozeanischen  $C_T$ -Gehalt durch den atmosphärischen  $pCO_2$ -Anstieg groß gegenüber der Messungenauigkeit und zum anderen zeichnet sich die historische Nordatlantikstudie durch eine großräumige und repräsentative Datenerhebung aus. Im Rahmen einer statistischen Auswertung des Datensatzes mittels MLR werden die Konsequenzen einer wechselnden Datenqualität unter 6.5.2 weiter bewertet.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Verteilung von Titrationsalkalinität und Gesamtkarbonat in der durchmischten Deckschicht

Ein wesentlicher Bestandteil der in Kapitel 4 vorgestellten geochemischen Rückrechnungsverfahren ist die Ermittlung der vorgeprägten Titrationsalkalinität ( $A_T^0$ ) sowie für das CMP-Konzept die Bestimmung des aktuellen vorgeprägten Gesamtkarbonatgehaltes ( $C_T^{0, \text{act}}$ ). Bei dem ursprünglichen Rückrechnungskonzept nach CMP wird mit normalisierten Werten gerechnet. Auch um eine Vergleichbarkeit mit dem nicht-normalisierten GSS-Ansatz zu ermöglichen, wird bei der mCMP-Berechnung mit nicht-normalisierten  $A_T$  gerechnet. Die Bedeutung normalisierter und nicht normalisierter Werte wird im Weiteren erläutert.

Die Normalisierung selbst beruht auf einer lange zurückreichenden Tradition zur Normierung verschiedener Parameter wie z. B.  $A_T$ , Silikat und Kalziumionen (Edmond, 1974; Horibe et al., 1974; Wattenberg, 1933). Sie wird auch noch aktuell bei der Beschreibung globaler Oberflächenwerte von  $A_T$  und  $C_T$  verwendet (Lee et al., 2000; Millero et al., 1998b). Mit der Normalisierung sollen gegenüber Zwischen- und Tiefenwasser vergleichsweise variable Verdünnungs- und Konzentrationsvorgänge in den oberen Wasserschichten kompensiert werden. Eine solche Kompensation kann aber im Falle der Karbonatparameter nur näherungsweise erreicht werden, da die  $A_T$ - bzw.  $C_T$ -Normalisierung ein konservatives Verhalten dieser beiden Parameter impliziert. Dieses gilt für Prozesse wie Vermischung, Verdunstung, Niederschlag und Eisbildung. Die Annahme exakt konservativen Verhaltens ist jedoch nicht gerechtfertigt, da für limnische Systeme und Estuarien, d.h. Salzgehalte von annähernd null, durchschnittliche Alkalinitätswerte von  $\sim 1000$  (USA) und  $\sim 2000$  (Europa)  $\mu\text{mol/kg}$  (Hem, 1970) gemessen werden. Damit einher gehen auch entsprechend hohe  $C_T$ -Werte im Süßwasser. Bei einer globalen Betrachtung des Wasserkreislaufs sind die Süßwassereinträge in den Ozean erheblich, sie werden bei einer Normalisierung aber nicht berücksichtigt.

Bei der Ermittlung einer  $A_T^0$ -Funktion sind bei entsprechender Qualität unabhängig von dem Jahr der Datenaufnahme alle  $A_T$ -Oberflächenwerte verwendbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein erhöhtes atmosphärisches  $p\text{CO}_2$ -Niveau auf dekadischen Zeitskalen zu keiner merklichen Alkalinitätsänderung führt. Ein größerer Einfluss ist der Saisonalität der verwendeten Daten einzuräumen, da kalzifizierende Organismen pro Mol eingebautem Kalk die Alkalinität um zwei Moläquivalente erniedrigt. Bates et al. (1995) berichten für die BATS-

Zeitserienstation in der Sargasso See von allein durch Coccolithophoridenblüten bedingten Alkalinitätsänderungen zwischen 25 und 30  $\mu\text{mol/kg}$ , was etwa  $\sim 1\%$  Änderung in  $A_T$  entspricht. Allerdings ist ein solcher negativer Beitrag zur Oberflächenalkalinität vermutlich lokal begrenzt und wenig dokumentiert. Hinweise auf eine großräumige Saisonalität in  $A_T$  fehlen, so dass eine mögliche Saisonalität in der vorliegenden Analyse nicht berücksichtigt werden konnte.

Basierend auf den Untersuchungen von Millero et al. (1998b) sind für die Beschreibung der  $A_T^0$ -Werte in der Wassersäule nördlich von  $40^\circ\text{N}$  drei regionale Regime charakteristischer Oberflächenalkalinität zu berücksichtigen. Das erste Regime bildet der Nordatlantik zwischen  $30^\circ\text{N}$ - $60^\circ\text{N}$ , das Zweite der Südatlantik mit dem sich anschließenden südpolaren Ozean von  $30^\circ\text{S}$ - $70^\circ\text{S}$  und das Dritte die Labradorsee. Die normalisierte Oberflächenalkalinität der letzten beiden Regime wird dabei durch die gleichen Funktion beschrieben. Ein viertes Alkalinitätsregime zwischen  $30^\circ\text{N}$ - $30^\circ\text{S}$  wird in die Ableitungen nicht mit einbezogen, da in diesem Gebiet keine für diese Arbeit relevante Bildung von Zwischen- und Tiefenwasser stattfindet.

Für die Ableitung der Funktion für vorgeprägte Alkalinität werden Oberflächendaten bis 50 m Tiefe von SAVE-, OACES-, M39- und M45-Datensätzen hinzugezogen (vgl. 5). Bei einer Grenzziehung bis 50 m besteht keine Unsicherheit, Messwerte unterhalb der durchmischten Deckschicht mit in die Korrelationen einzubeziehen [vgl. Goyet et al. (2000)]. Es werden verschiedene Ansätze zur Ableitung der vorgeprägten Alkalinität verfolgt, die im Einzelnen in Tab. 8 dargestellt sind. Bei den Ansätzen mit Normalisierung zeigt sich, dass die Korrelation der  $nA_T$ -Werte mit der potentiellen Temperatur (3) bei einer Standardabweichung von  $\pm 13.8$   $\mu\text{mol/kg}$  ungünstiger ist, als die  $A_T$ -Korrelation mit dem Salzgehalt (6). Die Gründe für diese

lfd. Nr.	Ableitung	$\sigma$	n-p	$m_\theta$	$m_S$	$y_0$
1	$\overline{A_T}$	33.4	356	-	-	2316.8
2	$nA_T^0$	18.2	355	-	66.20	0.0
3	$nA_T^0=f(\theta)$	13.8	354	-1.71	-	2336.9
4	$nA_T^0=f(S)$	7.4	354	-	-21.14	3056.3
5	$A_T^0=f(\theta)$	20.4	355	4.76	-	2258.0
6	$A_T^0=f(S)$	7.2	355	-	45.36	728.3
7	$A_T^0=f(\theta,S)$	6.7	354	0.74	41.19	865.2

Tab. 8: Charakteristika vorgeprägter  $A_T$ -Oberflächenfunktionen ( $A_T^0$ , bis 50 m) der Form  $A_T^0 = m_\theta \theta + m_S S + y_0$  aus normalisierten (n) und nicht-normalisierten  $A_T$ ; bei Angabe von Standardabweichungen ( $\sigma$ ) und Freiheitsgraden (n-p).

Diskrepanz ergeben sich aus der weiteren Analyse von Tab. 8.

Bei der  $A_T$ -Salzgehalts-Korrelation (6) ergibt sich ein bei den Normalisierungen unberücksichtigtes Frischwasserendglied mit  $A_T$ -Werten von 728  $\mu\text{mol/kg}$ , welches etwa einem Drittel der mittleren Alkalinität (1) entspricht. Der Vergleich der Standardabweichungen für die Salzgehaltskorrelation ohne und mit Achsenabschnitt (2 bzw. 6) spricht gegen den Normalisierungsansatz. Die Bedeutung der Korrelationskoeffizienten ist aus mathematischer Sicht kritisch zu betrachten. Wird im Anschluss an die Normalisierung bei einer weiteren Ableitung ein Achsenabschnitt zugelassen, so kann die gefundene Korrelation lediglich auf einer linearen Korrektur der falschen Annahmen bei der Normalisierung beruhen. Voraussetzung hierfür ist lediglich eine eindeutige Korrelation des gewählten unabhängigen Parameters mit dem Salzgehalt.

Eine anschauliche Demonstration des erläuterten Sachverhaltes ist in Abb. 21 dargestellt. Durch die Normalisierung ist die Salzgehaltsabhängigkeit der Alkalinität mit einer Steigung von 66.2 gegenüber dem tatsächlichen Zusammenhang mit einer Steigung von 45.4 überbewertet worden. Werden nun die (salzgehalts-) normalisierten Werte wieder mit dem Salzgehalt korreliert (4), ergibt sich mit der Steigung von -22.1 ein Korrekturfaktor nahe der Steigungs-

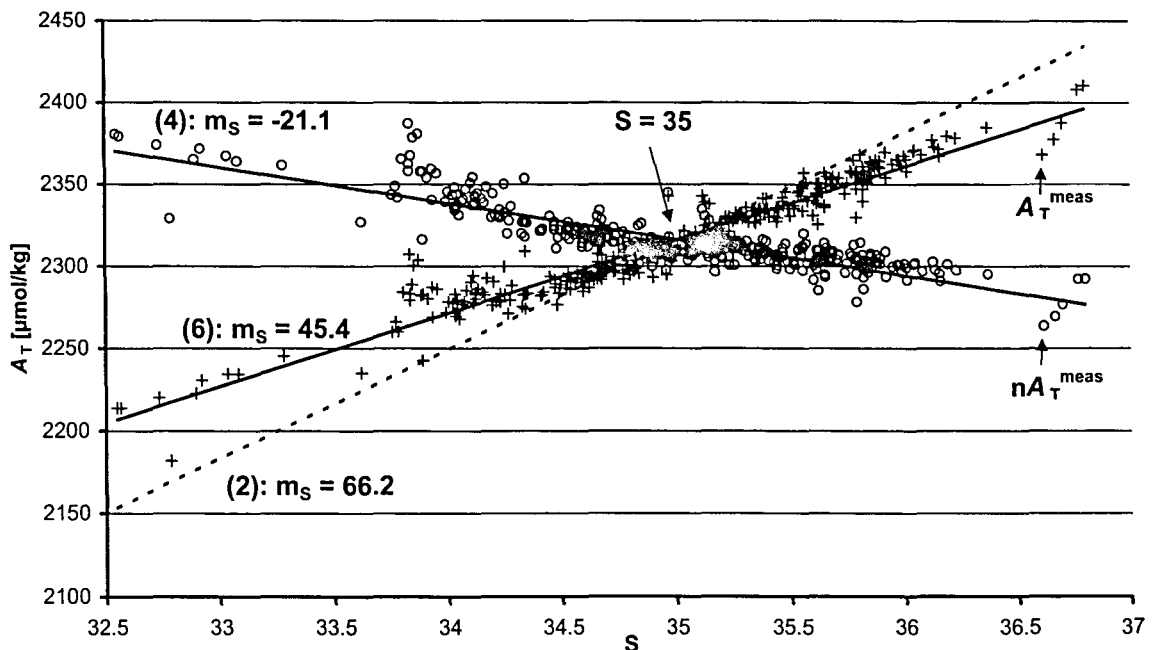


Abb. 21: Darstellung der abgeleiteten  $A_T$  und  $nA_T$ -Oberflächenfunktionen (2), (4), (6) (Tab. 8) und die den Funktionen zu Grunde liegenden  $(n)A_T$ -Werte.

differenz von (2) und (6). Eine solche Korrektur erfolgt auch mit dem salzgehaltskorrelierten Parameter  $\theta$ . Dabei ist für  $\theta$  nach den Ableitungen (5) und (7) tatsächlich nur von einer schwachen, wenn auch signifikanten Korrelation mit  $A_T$  auszugehen.

Ein Vergleich der abgeleiteten nicht-normalisierten  $A_T^0$ -Funktionen (6) und (7) mit der aktuellen Literatur (Gruber et al., 1996; Millero et al., 1998b; Wanninkhof et al., 1999) ergibt für die Residuen aus gemessenen und berechneten Werten das in Abb. 22 dargestellte Bild. Die Grubersche Formel nimmt eine universelle Gültigkeit für den gesamten Ozean in Anspruch. Die Formulierungen nach Millero et al., (1998b) sowie nach Wanninkhof et. al (1999) gelten für den gesamten Atlantik. Bei letzterem ist ein Druckfehler in der Originalveröffentlichung zu beachten (Wanninkhof et al., persönliche Mitteilung, 2000). Korrekt muss es heißen:

$$\text{Gl. 28} \quad A_T = 0.0074 * NO + 57.91 * S + 278.4$$

Die auf dem quasi-konservativen Tracer „PO“ beruhende Universalformel nach Gruber et al. (1996) ist nach den hier durchgeführten Untersuchungen nicht für die Anwendung im Atlantik geeignet. Es zeigen sich durchschnittliche Unterschätzungen der Oberflächen- $A_T$  von 21.7 ( $\pm 8.5$ )

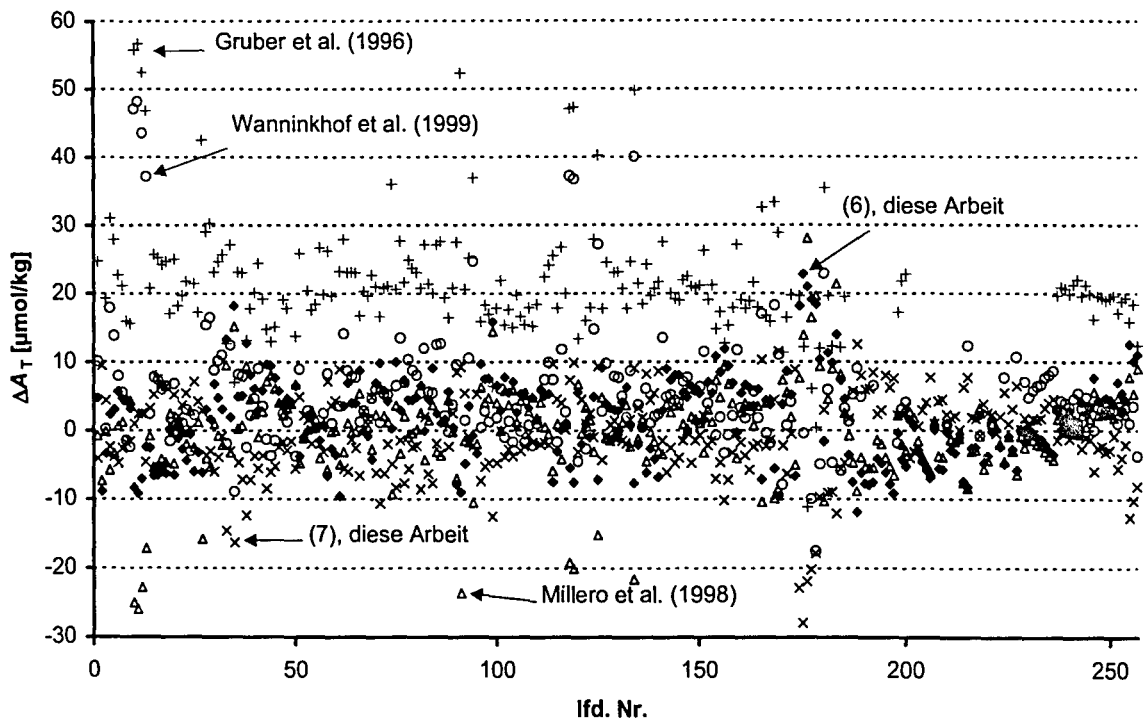


Abb. 22: Residuen ( $\Delta A_T$ ) von gemessenen und berechneten Oberflächen- $A_T$  aus M39- (1-174), M45- (-186) und OACES- (-256) Daten [vgl. Text].

$\mu\text{mol/kg}$ . Die vereinzelt sehr extremen  $A_T$ -Unterschätzungen für Gruber et al. (1996) und Wanninkhof et al. (1999) sind durch die in der durchmischten Deckschicht nur beschränkt gültigen Konzepte der quasi-konservativen „ $NO$ “ und „ $PO$ “ Tracer bedingt. Insbesondere für die Wanninkhofsche Formel sind unterhalb der Deckschicht, sozusagen mit Unterbindung eines konzeptionell nicht erfassten Sauerstoffaustausches mit der Atmosphäre, die vereinzelt starken Unterschätzungen nicht mehr zu erwarten. Insgesamt zeigen die Residuen bei mittleren Abweichungen ( $1\sigma$ ) von  $6 (\pm 9.2) \mu\text{mol/kg}$  für Wanninkhof et al. (1999),  $-0.1 (\pm 6.6) \mu\text{mol/kg}$  für die rein salzgehaltsabhängige Gleichung nach Millero et al (1998b) und die in dieser Arbeit abgeleiteten Gleichungen (6) und (7) mit  $1.8 (\pm 6.2) \mu\text{mol/kg}$  bzw.  $-0.8 (\pm 5.9) \mu\text{mol/kg}$  eine vertrauensvolle Übereinstimmung, so dass einer weiteren Verwendung der Gleichungen bei den Rückrechnungsverfahren (6.3) nichts entgegensteht.

Für die Ableitungen von  $C_T^{0, \text{act}}$  müssen analog zur Ableitung von  $A_T^0$  jene Regionen berücksichtigt werden, die für die Bildung der Tiefenwasser im Untersuchungsgebiet relevant sind. Ein Unterschied zu den Betrachtungen zur  $A_T^0$ -Ableitung besteht jedoch in der Variabilität von  $C_T$  selbst. In viel stärkerem Maße als für  $A_T$  ist eine Temperaturabhängigkeit und der Einfluss biologischer Prozesse zu berücksichtigen. Dadurch, dass in der  $C_T$ -Definition physikalisch gelöstes  $\text{CO}_2$  (und undissoziierte Kohlensäure) erfasst sind, bringen Gasaustausch mit der Atmosphäre, sowie Photosynthese und Respiration eine sehr viel größere Variabilität in diesen Parameter. Zudem muss berücksichtigt werden, dass der  $C_T$ -Gehalt durch atmosphärische  $p\text{CO}_2$ -Änderungen kontinuierlich zunimmt und somit zur Ableitung von  $C_T^{0, \text{act}}$  quasi-synoptische Datensätze erforderlich sind. Diese Sachverhalte weisen auf die prinzipiellen Schwierigkeiten bei der Ermittlung von  $C_T^{0, \text{act}}$  hin. Nahezu alle Forschungsfahrten im Nordatlantik fanden zwischen April und September statt. Zudem sind  $C_T$ -Oberflächenwerte meistens nur an hydrographischen Stationen abgedeckt worden, so dass zur Ableitung von  $C_T^{0, \text{act}}$  also häufig nur eine begrenzte Anzahl ( $n = \sim 50$ ) an aktuellen  $C_T$ -Werten zur Verfügung stand. Eine qualitativ hochwertige quasi-kontinuierliche  $C_T$ -Oberflächenbeprobung, wie in Johnson et al. (2000) für 1997 dokumentiert, steht selten zur Verfügung. Trotzdem ist auch bei diesem Datensatz davon auszugehen, dass die gemessenen  $C_T$ -Oberflächenwerte nur näherungsweise repräsentative Ausgangsendglieder für sämtliche  $C_T$ -Werte entlang der Wassersäule sind. So können Wasserproben ganz oder teilweise antarktischen Ursprungs nur unter Einschränkungen in einen logischen Kontext mit einer aus Nordatlantikdaten abgeleiteten  $C_T^{0, \text{act}}$ -Funktion gebracht werden. Für die Ableitung von  $C_T^{0, \text{act}}$  werden die *RV Knorr* 151-2- und M39- Nordatlantikdaten



( $C_T$ -Werte bis 50 m Tiefe) aus 1997 hinzugezogen (5);  $C_T$ -Werte aus 1997 stehen für den Südatlantik nicht zur Verfügung.

Die Ergebnisse der Ableitungen sind in Tab. 9 dargestellt. Auffallend ist zunächst, dass die normalisierten  $C_T$ -Werte (2) gegenüber den Messwerten (1) eine um 20  $\mu\text{mol/kg}$  größere Standardabweichung aufweisen. Letzteres resultiert aus einer nach Größe und Vorzeichen falschen Annahme bei der Normalisierung, wie aus der Steigung der einfachen Korrelation von  $C_T$  und Salzgehalt (6) hervorgeht. In Analogie zu den Folgen falscher Normalisierungen bei der Ableitung der vorgeprägten Alkalinität liegt die Addition der Steigungen von (2) und (4) nahe an dem Wert des nicht-normalisierten Ansatzes (6). Erst die Korrelation der  $nC_T$ -Werte mit der potentiellen Temperatur (3), führt zu Standardabweichungen, wie sie für die Bestimmung des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Signals erforderlich sind. Wie nach den Eingangserläuterungen zu dem Beitrag der Frischwasserendglieder nicht anders zu erwarten, sind die kleinsten Standardabweichungen für eine  $\theta$ -S-parametrisierte  $C_T^{0, \text{act}}$ -Funktion für den nicht-normalisierten Fall (7) zu beobachten. Im Vergleich mit der entsprechenden  $A_T^0$ -Funktion erhält die potenzielle Temperatur in (7) ein deutlich stärkeres Gewicht, worin sich der Temperatureffekt auf die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  widerspiegelt. Eine weiterführende Diskussion der gefundenen Temperaturabhängigkeit erfolgt im Zusammenhang mit den Ergebnissen zu den Rückrechnungsverfahren nach CMP und mCMP unter 6.3.1 und 6.3.2.

lfd. Nr.	Ableitung	$\sigma$	n-p	$m_\theta$	$m_S$	$y_0$
1	$\overline{C_T}$	17.3	1952	-	-	2076.5
2	$nC_T^0$	38.1	1951	-	58.59	2050.8
3	$nC_T^0 = f(\theta)$	9.4	1950	-9.64	-	2181.1
4	$nC_T^0 = f(S)$	15.7	1950	-	-72.40	4618.3
5	$C_T^0 = f(\theta)$	12.3	1951	-3.18	-	2119.4
6	$C_T^0 = f(S)$	15.9	1951	-	-14.11	2576.5
7	$C_T^0 = f(\theta, S)$	8.4	1950	-7.75	40.98	728.5

Tab. 9: Charakteristika vorgeprägter  $C_T$ -Oberflächenfunktionen ( $C_T^0$ , 1997, bis 50 m) der Form  $C_T^0 = m_\theta \theta + m_S S + y_0$  aus normalisierten (n) und nicht-normalisierten  $C_T$ ; bei Angabe von Standardabweichungen ( $\sigma$ ) und Freiheitsgraden (n-p).



## 6.2 Ergebnisse der Meteorexpedition M45-2/-3

### 6.2.1 Übersicht der $C_T$ - und $pH_T$ -Bestimmungen

Während der Meteorexpedition M45 werden auf 72 hydrographischen Stationen (vgl. Abb. 23) insgesamt 1249 individuelle  $C_T$ -Proben und 1306 individuelle  $pH_T$ -Proben analysiert. Die kumulierten Tiefenprofile für beide Parameter sind in Abb. 24 A und B dargestellt. Die Stationen 330-398 entstammen alle dem zweiten Fahrtabschnitt und liegen bis auf die Stationen 346, 347 und 348 (westlich der Gibbs-Bruch-Zone) im östlichen Becken. Die östlichste Station 330 wird auf Grund ihres abgehobenen  $C_T$ -Profils zwischen ~1500 und ~3500 m gesondert markiert. Die Profile des westlichen Beckens sind nach Arbeitsgebieten in Labradorsee (Stationen 400-446) und Neufundlandbecken (Stationen 448-493) unterteilt.

In den oberen ~700 m sind die Profile der Abb. 24 durch starke Variationen geprägt, die durch biologisch induzierte  $CO_2$ -Assimilation auf der einen und  $CO_2$ -Freisetzung durch Remineralisierung auf der anderen Seite bedingt sind. Zwischen ~700 und ~1650 m zeigt sich

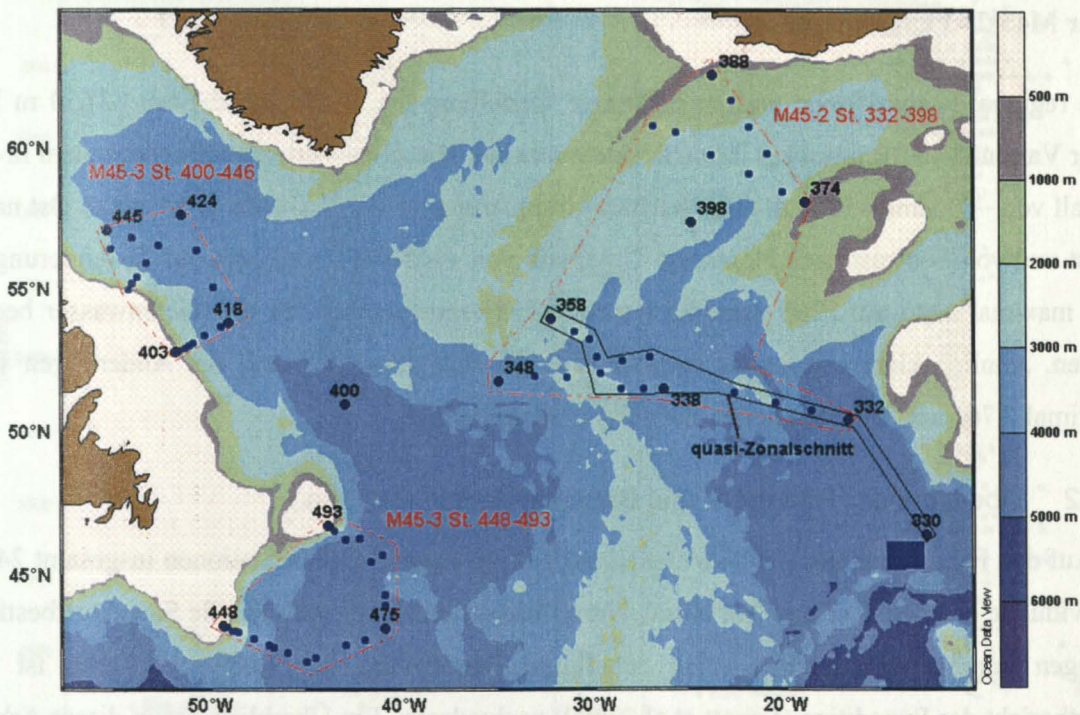
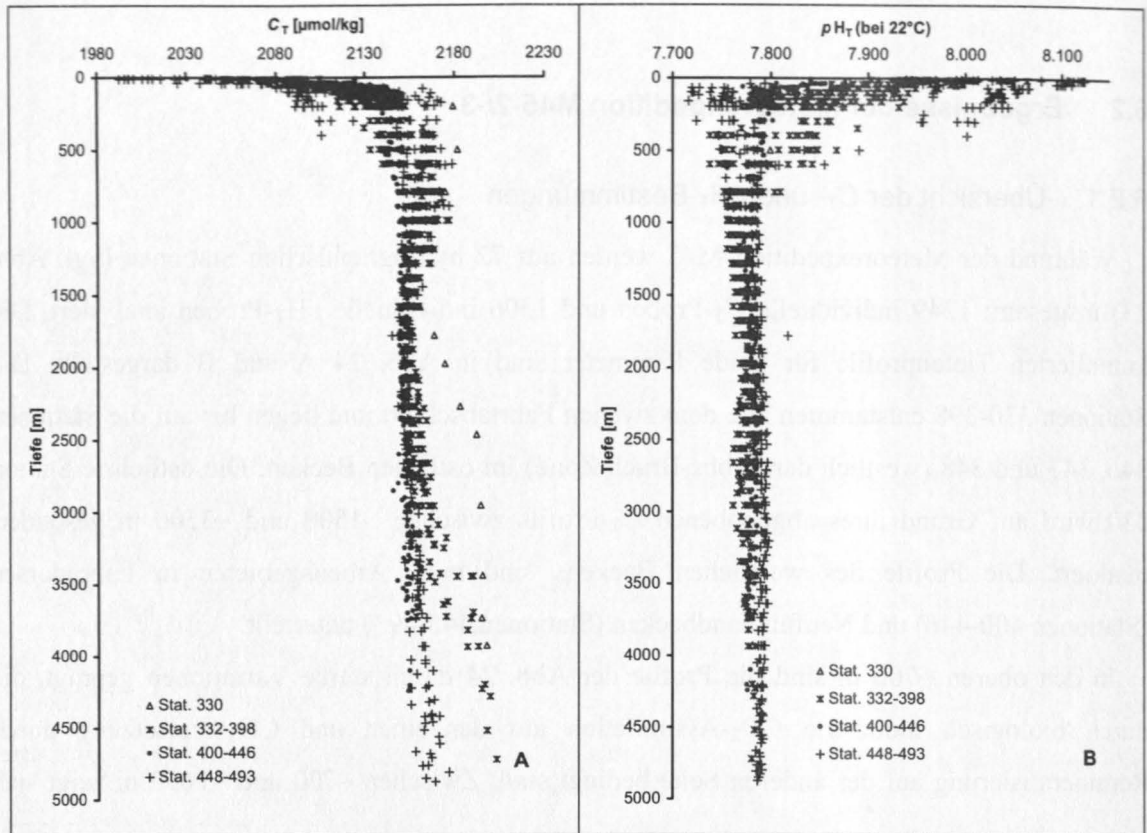


Abb. 23: Übersicht der ( $C_T$ - und  $pH_T$ -) beprobten Stationen der M45-2/-3 Expedition und Lage des später mehrfach gezeigten quasi-Zonalschnittes.



**Abb. 24: Gesamtübersicht aller  $C_T$ - ( $n = 1249$ ) und  $pH_T$ - ( $n = 1306$ ) Bestimmungen der M45-2/-3 Expedition.**

eine regional unspezifische und kegelförmige Verteilung der  $C_T$ -Werte, die bei ~1650 m bei einer Varianz von  $|10 \mu\text{mol/kg}|$  ihren Scheitelpunkt hat. Die  $pH_T$ -Werte unterliegen in dem Intervall von ~700 und ~1650 m einer leichten Gruppierung zu alkalischeren Werten von Ost nach West und von Südwest nach Nordwest. Unterhalb von ~1650 m lassen sich bei  $C_T$ -Änderungen von maximal 2145 auf 2205  $\mu\text{mol/kg}$  regionale Differenzierungen für die Tiefenwasser beobachten. Ähnlich klare regionale Charakteristika für den  $pH_T$ -Wert sind bei Änderungen von maximal 7.761 auf 7.796 Einheiten nur schwer auszumachen.

### 6.2.2 Übersicht der Nährstoff- und Sauerstoffbestimmungen

Auf den Fahrtabschnitten M45-2/-3 sind auf 132 hydrographischen Stationen insgesamt 2434 individuelle Nährstoff- (Phosphat, Nitrat, Nitrit, Silikat) und 2315 individuelle Sauerstoffbestimmungen durchgeführt worden. Eine detaillierte Betrachtung der Analyseverfahren ist im Fahrtbericht der Expedition (Schott et al., 2000) nachzulesen. Ein Überblick der in dieser Arbeit verwendeten Nährstoff- und Sauerstoffdaten ist in den Abb. 25 und 26 gegeben. Die dargestellten Stationen sind so ausgewählt, dass sie ergänzende Informationen zu den Karbonatparametern geben können. Dementsprechend sind die Profile mit den gleichen Symbolen versehen.



Wie bei den Karbonatparametern wird Abb. 25 A und B nach den Verteilungsmustern die gleiche vertikale Aufspaltung in 0~700m, ~700~1650 m und >~1650 m vorgenommen. Im Gegensatz zu den  $C_T$ -Profilen zeigt sich in der oberen Schicht unterhalb von ~200 m ein Tendenz zu relativ hohen Phosphat- und Nitratwerten im Neufundlandbecken (Stat. 448-493) und zu relativ niedrigen Werten im Bereich der Labradorsee (Stat. 400-446). Die Werte für das östliche Becken liegen zum großen Teil zwischen den Extrema. Die Aufteilung bleibt für die mittlere Tiefenschicht erhalten bis bei ~1650 m ein Minimum der Phosphat- und Nitratvarianz von  $0.25 \mu\text{mol/kg}$  bzw.  $1.22 \mu\text{mol/kg}$  erreicht wird und eine regionale Differenzierung nicht mehr erkennbar ist. Ab ~1650 m ist eine mit der Tiefe zunehmende Dreiteilung der Werte nach der geographischen Lage der Stationen zu beobachten.

Im gegenseitigen Vergleich der Abb. 25 A und B ist die Proportionalität der Nährstoffe von näherungsweise 1/16 ablesbar (vgl. 4.1). Allerdings fällt dabei auf, dass die Phosphatwerte einer deutlich stärkeren Streuung unterlegen sind. Wird eine strikte Proportionalität der Parameter untereinander vorausgesetzt, ist dieses Abbild der genaueren analytische Bestimmung für Nitrat

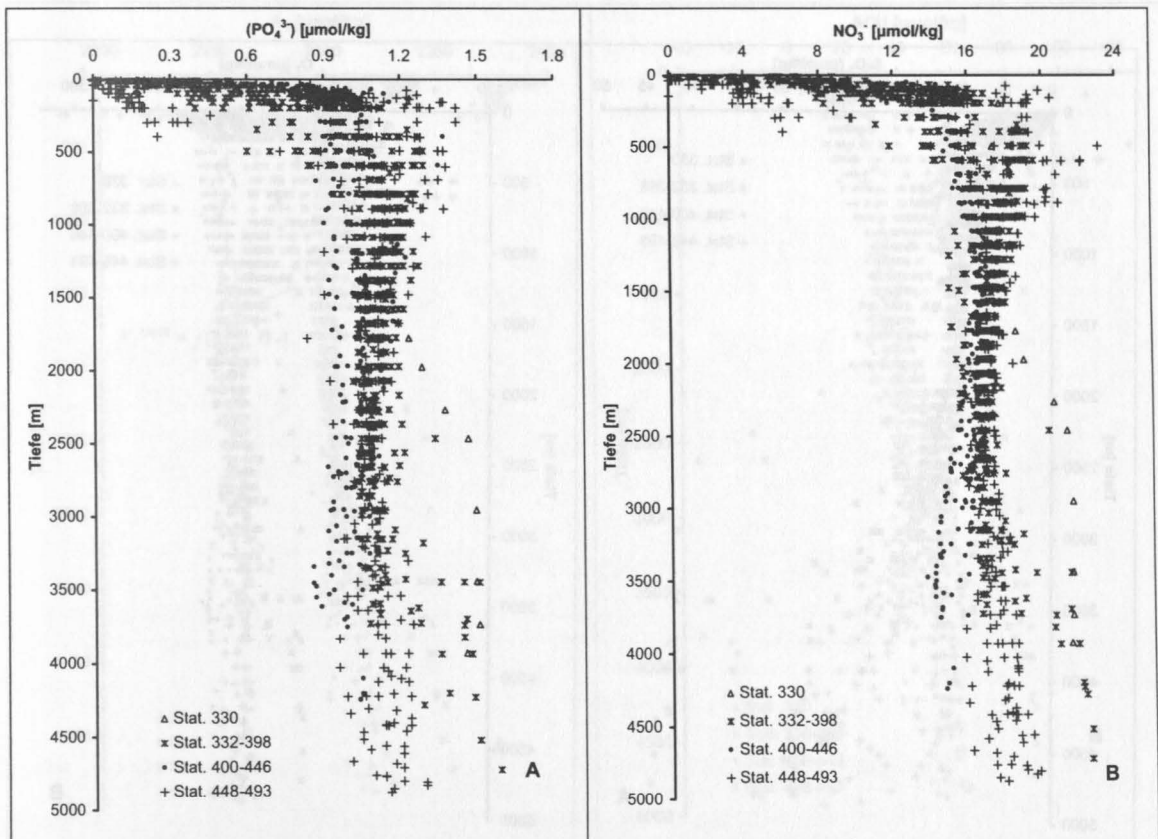


Abb. 25: Übersicht verwendeter Phosphat- ( $n = 1326$ ) und Nitratbestimmungen ( $n = 1326$ ) der M45-2/-3 Expedition.

als für Phosphat, die jeweils mit einem 1 % der Konzentration Standards anzunehmen ist (Schott et al., 2000). Die an die Standards gekoppelten Genauigkeiten führen zu einem Fehler von ~1.3 % für eine Nitratkonzentration von 16  $\mu\text{mol/kg}$  und zu einem Fehler von ~2.5 % für eine Phosphatkonzentration von 1  $\mu\text{mol/kg}$ .

Die Sauerstoffprofile in Abb. 26 B bilden weitgehend den Widerpart zu den Nährstoffprofilen, wobei die temperaturabhängige Sauerstofflöslichkeit zwischen ~200~1000 m eine verhältnismäßig große Variabilität der Konzentrationen nach sich zieht. Die Darstellung der kumulierten Silikatprofile in Abb. 26 A bringt in übersichtlicher Form die Bedeutung von silikatreichem Antarktischen Tiefenwassers (AABW) für die Bildung von Nordatlantischem Tiefenwasser (NADW) zum Ausdruck. Der Mischungsanteil der silikatreichen Komponente nimmt Richtung Norden ab und ist für die östlichen Stationen prägender als für die westlichen Stationen. Der sehr lange Weg für die Ausläufer des AABW spiegelt sich in verminderten Sauerstoffgehalten und erhöhten Nährstoffwerten wider.

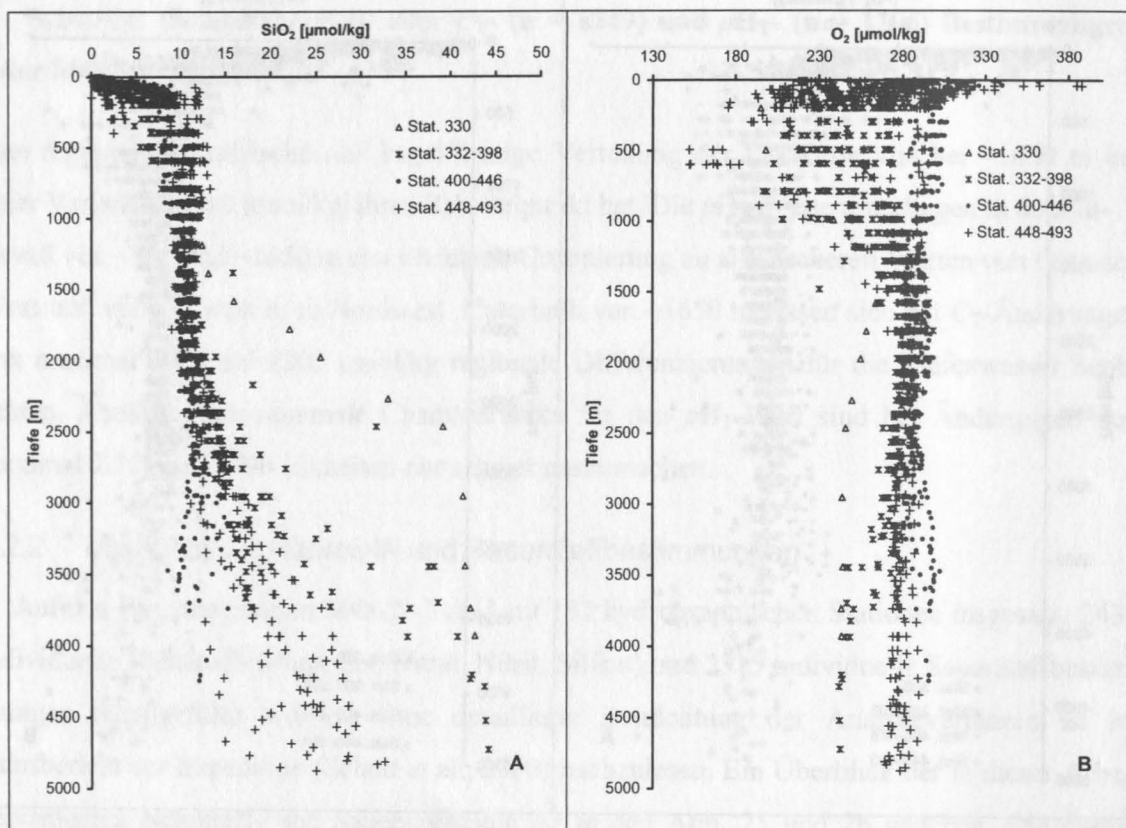


Abb. 26: Übersicht verwendeter Silikat- ( $n = 1326$ ) und Sauerstoffbestimmungen ( $n = 1330$ ) der M45-2/-3 Expedition.

### 6.2.3 Evaluation berechneter $A_T^{\text{meas}}$

Für die unter 4 beschriebenen Rückrechnungsverfahren zur Bestimmung von anthropogenem  $\text{CO}_2$  werden nach den Berechnungsschemata übereinstimmend  $A_T^{\text{meas}}$ -Werte benötigt. Diese sind für die Meteorexpedition M45-2/-3 nur im Einzelfall bestimmt worden. Es bedarf daher einer Berechnung der Werte. Dazu werden nach dem unter 3.1 vorgegebenem Weg aus  $C_T^{\text{meas}}$ ,  $\text{pH}_T^{(\text{meas})}$ , Silikat und Phosphat,  $A_T^{\text{meas}}$ -Werte abgeleitet. Eine Übersicht der  $A_T^{\text{meas}}$  ist in Abb. 27 A gegeben. Vor dem Hintergrund uneindeutiger Auffassungen über die Verwendung möglicher erster und zweiter Dissoziationskonstanten der Kohlensäure (Byrne et al., 1999; Gruber et al., 1996; Lee et al., 1996; McElligott et al., 1998; Millero, 1995), soll geprüft werden, inwieweit die Verwendung der Konstanten nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987) zu einer realistischen Darstellung tatsächlicher  $A_T^{\text{meas}}$  führt. Zur Überprüfung der abgeleiteten  $A_T^{\text{meas}}$  werden alle Werte bis 2200 m Tiefe, einer realistischen AOU größer null (vgl. Abb. 27 B) und einem Silikatgehalt unter  $15 \mu\text{mol/kg}$  herausgegriffen. Für diese  $A_T^{\text{meas}}$  kann angenommen

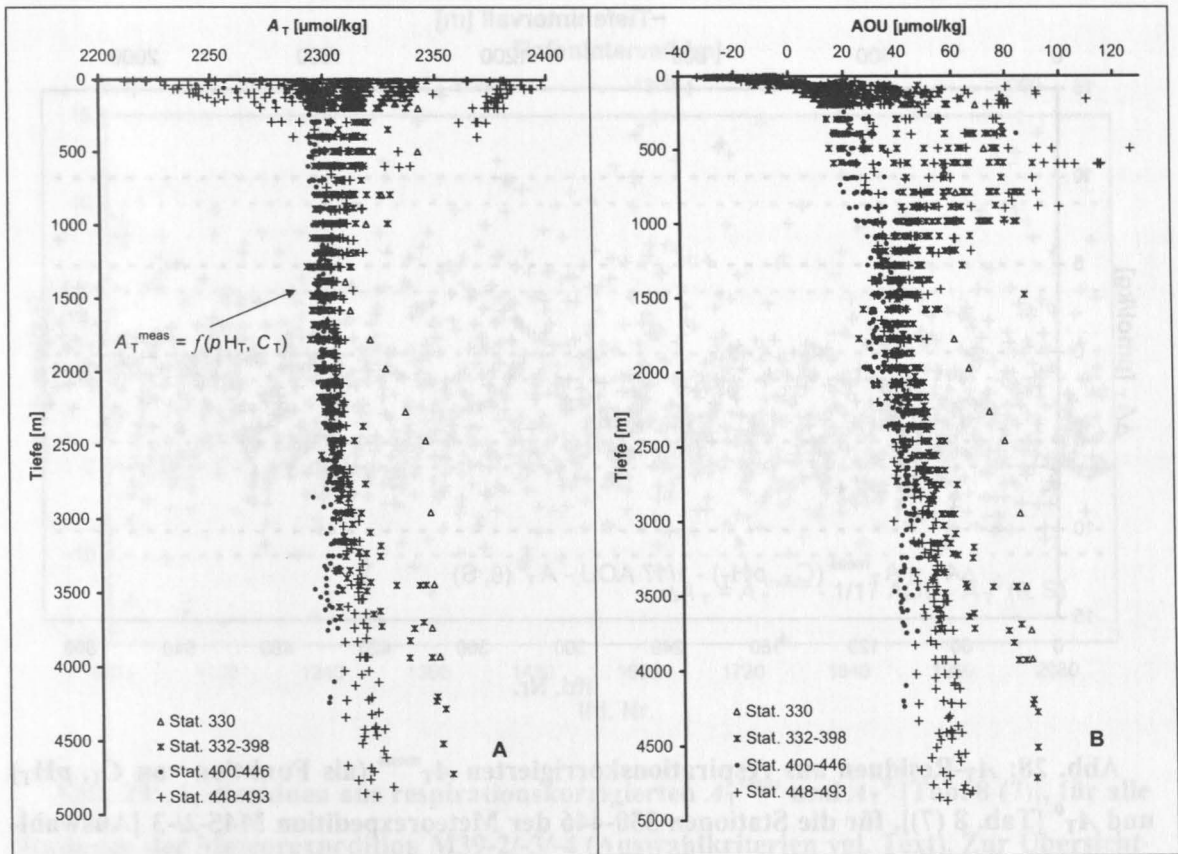


Abb. 27: Übersicht berechneter  $A_T^{\text{meas}}$  ( $n = 1219$ ) und AOU ( $n = 1330$ ) aus dem M45-Datensatz.



werden, dass sämtliche Alterungseffekte auf der Remineralisierung von organischem Material beruhen: Der Lösungshorizont ist auch für metastabile Aragonithartschalen noch nicht erreicht und die Einmischung einer alten, silikatreichen, südlichen Wasserkomponente kann weitgehend ausgeschlossen werden. Die auf diese Weise ermittelten  $A_T^{\text{meas}}$  lassen sich analog zu den Rückrechnungsverfahren mit Schritt 2 (vgl. Abb. 17 und 18) respirationskorrigieren. Die so erhaltenen  $A_T$  stellen quasi aus der Wassersäule zurückgerechnete  $A_T$ -Oberflächenwerte dar. Ein in Abb. 28 dargestellter Residuenvergleich mit aus potenzieller Temperatur und Salzgehalt abgeleiteten  $A_T^0$  (Tab. 8 (7) unter 6.1) stellt die Konsistenz der thermodynamischen Berechnungen mit den Konstanten nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987) und der in dieser Arbeit abgeleiteten  $\theta$ -S-Funktion gleichermaßen positiv heraus.

Eine genereller Trend der Residuen mit zunehmender Tiefe ist in Abb. 28 nicht zu beobachten. Lediglich in dem Intervall zwischen 800-1300 m fällt eine etwas größere Streuung der Residuen auf, welche mit dem Auftreten großer AOU zusammenfallen. Die gleichmäßige

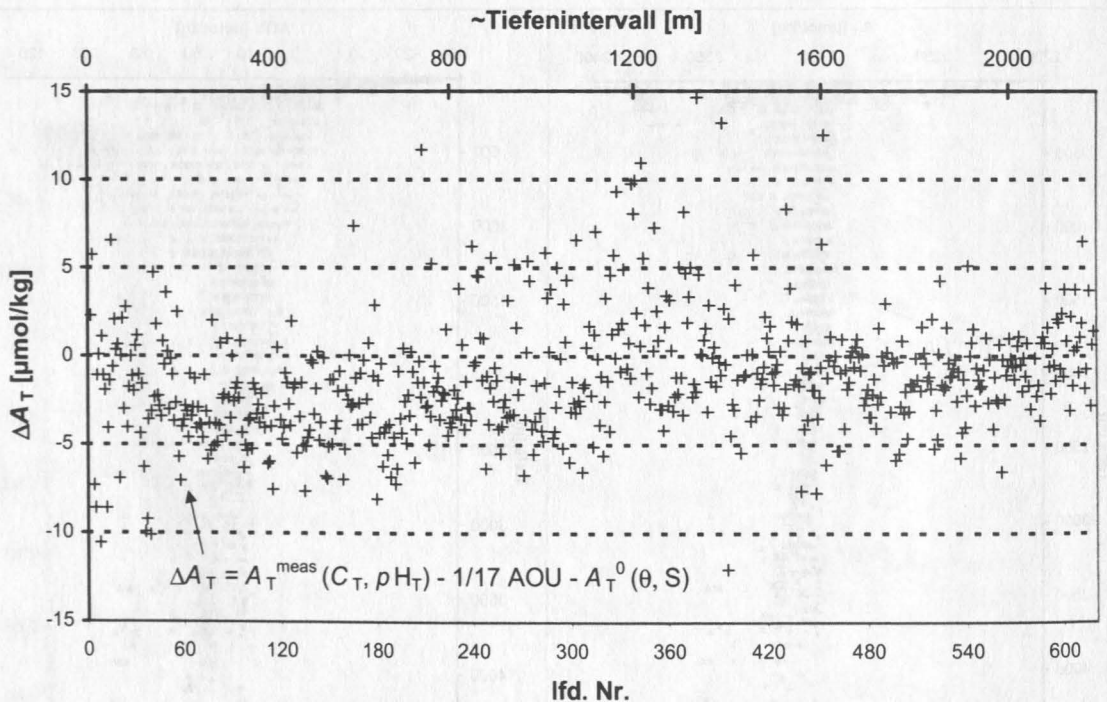


Abb. 28:  $A_T$ -Residuen aus respirationskorrigierten  $A_T^{\text{meas}}$  (als Funktion von  $C_T$ ,  $\text{pH}_T$ ) und  $A_T^0$  [Tab. 8 (7)], für die Stationen 330-446 der Meteorexpedition M45-2/-3 [Auswahlkriterien vgl. Text]. Zur Übersichtlichkeit sind die Residuen an lfd. Nr. gekoppelt, die Sekundärachse ist nicht exakt, sie dient der Einstufung der Residuen in Tiefenintervalle.



Verteilung der Residuen in den oberen 2200 m ist nach den Eingangsbetrachtungen unter 2.1.3 (Abb. 1) nicht selbstverständlich. Die Verteilung drückt die thermodynamische Konsistenz des Konstantensatzes nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987) in den Intervallen für  $\theta = -0.4$ - $13.4^{\circ}\text{C}$ ,  $S = 33.40$ - $35.63$ ,  $C_T = 2088$ - $2182 \mu\text{mol/kg}$ ,  $pH_T = 7.74$ - $7.98$  aus. Abb. 28 bestätigt damit bekannte Verteilungsmuster für Residuen aus Datensätzen mit schiffseitigen Überbestimmungen (McElligott et al., 1998). Standardabweichung der Residuen von  $3.4 \mu\text{mol/kg}$  und eine mittlere Unterschätzung von  $1.2 \mu\text{mol/kg}$  für die berechneten  $A_T^{\text{meas}}$ -Werte legen hiernach eine unproblematische Verwendbarkeit des M45-Datensatzes für anthropogene  $\text{CO}_2$ -Berechnungen nahe.

Dennoch ist das zuvor angewandte Verifizierungsverfahren nicht frei von Unsicherheiten. So ist der Stichprobenumfang für die  $A_T^0$ -Funktion mit  $n = 356$  zwar so groß als möglich, aber trotzdem nicht unbedingt als repräsentativ für hohe Breiten im Atlantik anzuerkennen. Mit dem Verfahren wird letztlich nur versucht, die in geringem Maße vorhandenen Überbestimmung ( $n = 167$ ) auszugleichen (vgl. 3.2.3.4). Um eine Fehlerkompensation auszuschließen wird das zuvor

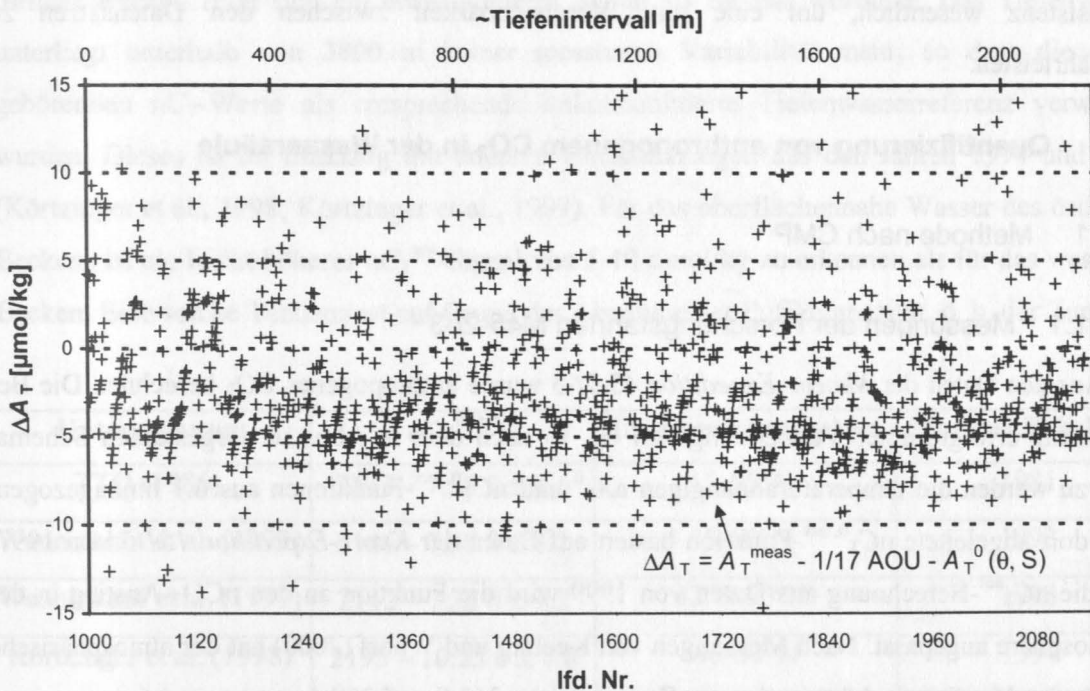


Abb. 29:  $A_T$ -Residuen aus respirationskorrigierten  $A_T^{\text{meas}}$  und  $A_T^0$  [Tab. 8 (7)], für alle Stationen der Meteorexpedition M39-2/-3/-4 (Auswahlkriterien vgl. Text). Zur Übersichtlichkeit sind die Residuen an lfd. Nr. gekoppelt, die Sekundärachse ist nicht exakt, sie dient der Einstufung der Residuen in Tiefenintervalle.

verwendete Verifizierungsverfahren mit tatsächlich gemessenen  $A_T^{\text{meas}}$ -Werten des M39-Datensatzes ein zweites Mal durchgeführt. Für die einzelnen Datenpaare gelten dabei dieselben Auswahlkriterien für Tiefe, Silikat- und AOU-Konzentration wie für den M45-Datensatz. Das Verteilungsmuster der so abgeleiteten Residuen sollte qualitativ mit Abb. 28 übereinstimmen.

Das Ergebnis der zweiten Berechnung ist in Abb. 29 dargestellt. Die generelle Übereinstimmung des Verteilungsmusters mit Abb. 28 bestätigt die Verwendung des Konstantensatzes nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987). Analog zur ersten Berechnung zeigt sich eine leichte Unterschätzung des mittleren respirationskorrigierten  $A_T^{\text{meas}}$ -Wertes von  $1.7 \mu\text{mol/kg}$ . Dabei nimmt die Standardabweichung der Residuen mit  $5.1 \mu\text{mol/kg}$  im Vergleich zu Abb. 28 sichtbar zu. Erstaunlich ist, dass die Residuen mit  $C_T$  und  $pH_T$  berechneten  $A_T^{\text{meas}}$ -Werten einer geringeren Streuung unterlegen sind, als die Residuen mit gemessenen  $A_T^{\text{meas}}$ -Werten aus M39. Offensichtlich ist die Datenqualität der spektrophotometrischen  $pH$ -Messwerte mit der richtigen Wahl der Gleichgewichtskonstanten eine gleichwertige, vielleicht sogar leicht überlegene Alternative zur Bestimmung von  $A_T$  gegenüber direkten  $A_T$ -Messungen. Da den meisten Forschungsarbeiten  $A_T$ - und  $C_T$ -Messungen zu Grunde liegen, ist diese Erkenntnis zur Konsistenz wesentlich, um eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Datensätzen zu gewährleisten.

### 6.3 Quantifizierung von anthropogenem $\text{CO}_2$ in der Wassersäule

#### 6.3.1 Methode nach CMP

##### 6.3.1.1 Messungen der Forschungsfahrten M45-2/-3

Aus den Daten der *Meteor-Expedition* 45-2/-3 wurde anthropogenes  $\text{CO}_2$  berechnet. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung von Gl. 19 nach dem in Abb. 16 dargestellten Schema. Hierzu werden die temperaturabhängigen  $nA_T^0$  und  $nC_T^{0, \text{act}}$ -Funktionen aus 6.1 hinzugezogen. Die dort abgeleitete  $nC_T^{0, \text{act}}$ -Funktion basiert auf Daten der *Knorr-Expedition* 151-2 von 1997; für die  $nC_T^{\text{ant}}$ -Berechnung aus Daten von 1999 wird die Funktion an den  $p\text{CO}_2$ -Anstieg in der Atmosphäre angepasst. Nach Messungen von Keeling und Whorf (2000) hat der atmosphärische  $p\text{CO}_2$  der Nordhemisphäre in diesem Zeitraum von  $363.8$  auf  $368.4 \mu\text{atm}$  um  $4.6 \mu\text{atm}$  zugenommen (bei Mittelung über alle saisonale Variabilität). Für konstante  $nA_T$  von  $\sim 2300 \mu\text{mol/kg}$  und eine konstante  $p\text{CO}_2$ -Differenz zwischen Ozean und Atmosphäre, ergibt sich eine  $C_T$ -Zunahme im Oberflächenwasser von  $\sim 2 \mu\text{mol/kg}$ , die zu der unter 6.1 ermittelten  $nC_T^{0, \text{act}}$ -Funktion addiert werden.

Für den Referenzwert des Tiefenwassers ( $\Delta nC_T^{0, \text{ref}}$ ) ergibt sich ein Wert von  $-38.8 \mu\text{mol/kg}$ , der im Vergleich mit anderen Arbeiten relativ hoch liegt. So sind für den Nordatlantik Werte von  $-62.7 \mu\text{mol/kg}$  in 1994 (Körtzinger et al., 1998) und  $-55 \mu\text{mol/kg}$  in 1997 (Körtzinger et al., 1999) bekannt. Wanninkhof et al. (1999) geben in ihrer Arbeit ‚typical values‘ von  $-50$  bis  $-60 \mu\text{mol/kg}$  an, ohne jedoch ihren eigenen Referenzwert zu nennen. Die verhältnismäßig großen Abweichungen der  $\Delta nC_T^{0, \text{ref}}$ -Werte untereinander sind logisch problematisch, da sie die  $C_T$ -Untersättigung eines unkontaminierten Wasserpaketes gegenüber einem vergleichbaren Paket an der ‚aktuellen‘ Ozeanoberfläche darstellen. Hiernach sollte eine Tendenz in den  $\Delta nC_T^{0, \text{ref}}$ -Werten ‚langsam-zunehmend-negativ‘ sein. Bei genauerer Betrachtung ist ein Großteil der unsystematischen Variabilität aber mit den in Tab. 10 aufgeführten Funktionen zu erklären. Für relativ konstante potenzielle Temperaturen des Tiefenwassers von  $\sim 2^\circ\text{C}$  ergeben sich stark differierende  $nC_T^{0, \text{act}}$ -Werte. Der unkontaminierte  $nC_T^{0, \text{hist(DW)}}$ -Wert sollte dagegen bei gleichbleibender analytischer Qualität und Verwendung etwa gleicher Elementarverhältnisse keinen großen Veränderungen unterliegen.

Die  $nC_T^{\text{ant}}$ -Werte für alle Proben der M45-2/-3 Expedition sind in Abb. 30 dargestellt. Für das östliche Becken zeigt sich ein etwas steileres Signal als für das westliche. Das Tiefenwasser unterliegt unterhalb von 3800 m keiner messbaren Variabilität mehr, so dass die dazugehörigen  $nC_T$ -Werte als entsprechende unkontaminierte Tiefenwasserreferenz verwendet wurden. Dieses ist im Einklang mit anderen Untersuchungen aus den Jahren 1994 und 1997 (Körtzinger et al., 1998; Körtzinger et al., 1999). Für das oberflächennahe Wasser des östlichen Beckens ist ein leicht höheres  $nC_T^{\text{ant}}$ -Signal von  $5\text{-}10 \mu\text{mol/kg}$  zu erkennen als für das westliche Becken. Eine solche Tendenz ist auf Grund der Abnahme der Pufferkapazität, d. h. der Zunahme

Untersuchung	$nC_T^{0, \text{act}}$	Untersuchungsgebiet	Jahr der Erhebung
TTO (1986)	$2143 - 7.58 \theta \pm 7.6$	15-65°N	1981
Wanninkhof et al. (1999)	$2146 - 7.48 \theta \pm 8.2$	15-60°N	1993
Wanninkhof et al. (1999)	$2142 - 7.23 \theta \pm 9.2$	42°S-60°N	1993
Körtzinger et al. (1998)	$2195 - 10.25 \theta \pm 7.6$	40-50°N	1994
Körtzinger et al. (1999)	$2194 - 10.38 \theta \pm 12$	31-47°N	1996
vorliegende Arbeit	$2183.1 - 9.64 \theta \pm 9.4$	27-64°N	1999 [vgl. Text]

**Tab. 10:** Auswahl von  $nC_T^{0, \text{act}}$ -Funktionen für den Atlantik aus verschiedenen Arbeiten der letzten Jahre.

des Revellefaktors, mit niedrigeren Temperaturen in etwa zu erwarten (vgl. 2.2).

Im Vergleich mit den Untersuchungen von Körtzinger und Autoren (Körtzinger et al., 1998; Körtzinger et al., 1999) ist trotz der oben angeführten Diskrepanz bei den Tiefenwasserreferenzwerten eine gute Übereinstimmung zu finden (vgl. Abb. 30), wenngleich die in dieser Arbeit berechneten  $nC_T^{\text{ant}}$ -Werte im östlichen Becken zwischen 1200-2500 m höher angesiedelt sind und auch das Polynom des westlichen Beckens einen systematischen Offset zeigt. Im Oberflächenwasser haben die  $nC_T^{\text{ant}}$ -Werte etwas abgenommen.

Die Tendenz im Zwischenwasser des östlichen Beckens ist verständlich, da hier eine weiter nördliche Beprobung in 1999 (M45) ein weitgehend unvermisches, junges ISOW erfassen sollte. Der negative Offset der  $nC_T^{\text{ant}}$  zum Polynom des westlichen Beckens entspricht in etwa der  $\Delta nC_T^{0, \text{ref}}$ -Differenz der zuvor zitierten Arbeiten (Körtzinger et al., 1998; Körtzinger et al., 1999) in der Größenordnung um  $8 \mu\text{mol/kg}$ . Die Gesamtentwicklung im Oberflächenwasser entspricht sicherlich nicht dem tatsächlichen Trend. Dies ist naheliegend durch saisonale biologische Ereignisse oder auch durch die Verwendung unterschiedlicher Karbonatparameter zu

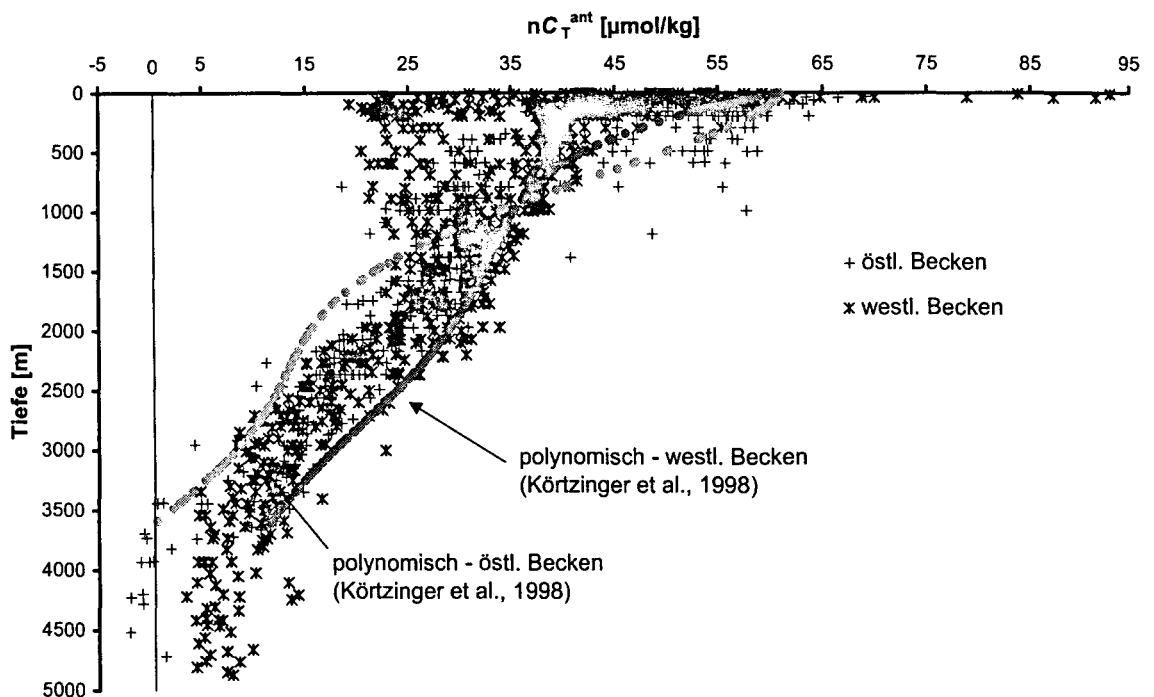


Abb. 30:  $nC_T^{\text{ant}}$ -Gesamtübersicht über alle Tiefenprofile der M45-2/-3 Expedition aus 1212 Proben sowie die polynomische Darstellung (5-gradig) der anthropogenen Signale für die WOCE A2-Line ( $\sim 45^\circ\text{N}$ ) aus 1994 nach Körtzinger et al. (1998).

erklären. Als Messparameter liegen den Untersuchungen von Körtzinger und Autoren (Körtzinger et al. 1998; Körtzinger et al., 1999) tatsächlich  $A_T$  und  $C_T$  zu Grunde. In der vorliegenden Arbeit werden dagegen aus  $C_T$  und  $pH_T$  berechnete  $A_T^{mcas}$ -Werte verwendet. Redundante Aussagen sind daher nur im Rahmen der thermodynamischen Konsistenz zwischen den Parametern möglich. Bei Verwendung der Konstanten nach Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987) sind aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit (6.2.3), aber keine derartigen Diskrepanzen zu erwarten. Als entscheidende Ursache für die leicht niedrigeren  $nC_T^{ant}$  der Oberfläche sind wiederum die jeweils abgeleiteten und verwendeten  $nC_T^{0, act}$ -Funktionen aus Tab. 10. Hierbei ist gerade der Temperaturabhängigkeit entscheidende Bedeutung einzuräumen, wie sich aus der kritischen Analyse des Ansatzes unter 6.3.1.2 ergibt.

#### 6.3.1.2 Grenzen des Rückrechnungsverfahrens

Die Aussagekraft des Rückrechnungsverfahrens nach Chen und Millero (1979) ist Gegenstand heftiger Auseinandersetzungen gewesen (Broecker et al., 1985; Chen et al., 1982; Shiller, 1981; Shiller, 1982). Die Kritik von Broecker et al. (1985) erfolgt schließlich zusammenfassend und sehr hart formuliert in einem *Technical Report*. Nüchterne Hinweise auf notwendige Korrekturen im Sinne einer voranschreitenden Forschung fehlen ganz. So werden beispielsweise Unsicherheiten in den Ausgangsdaten sowie im *Redfield-Verhältnis* gegen die Gültigkeit des Rückrechnungsverfahrens angeführt. Dieses ist aber nur teilweise berechtigt, da einer Verbesserung der Messmethoden sowie einer Korrektur des Elementarverhältnisses dem Rückrechnungsverfahren selbst nicht entgegenstand. So sind im Laufe der Zeit die analytischen Verfahren weiterentwickelt worden und, da die Annahme annähernd konstanter Elementarverhältnisse nicht grundsätzlich in Frage gestellt wurde, sind diese entsprechend angepasst worden. Letztlich beziehen sich verschiedene Autoren (Körtzinger et al., 1998; Poisson und Chen, 1987) bei der Verwendung 'korrigierter' *Redfield-Verhältnisse* direkt auf den kritischen Aufsatz von Broecker et al. (1985).

Aus heutiger Sicht [nach den Neuerungen von Poisson und Chen (1987)] haben insbesondere folgende Kritikpunkte von Broecker et al. (1985) nach wie vor Bestand:

1. Der Berechnung von  $\Delta nC_T^0$  (vgl. Abb. 16) liegt ein nicht zulässiger Vergleich zu Grunde. Verglichen werden die vorgeprägten Tiefenwasserwerte mit den aktuell geprägten Oberflächenwerten. Das Tiefenwasser kann jedoch mit anders zusammengesetzten Endgliedern gebildet worden sein als das Oberflächenwasser. Die Kritik ist wesentlich, nicht

zuletzt dadurch, dass  $\Delta nC_T^0$  zum Zeitpunkt der Formulierung als anthropogenes  $CO_2$  definiert ist.

2. Die  $nC_T^{0, act}$ -Funktion wird aus Daten bestimmt, die im Sommer erhoben worden sind. Der letzte Kontakt eines 'Wasserpaketes' mit der Atmosphäre ist aber im Winter mit Auftreten von Konvektionsereignissen zu finden, so dass der Äquilibriumszustand nicht korrekt widerspiegelt sein muss.
3. Die Ableitung von  $nC_T^{0, act}$  als Funktion der potentiellen Temperatur aus Oberflächen-daten erfolgt aus einem (warmen) Temperaturbereich heraus, der im Allgemeinen nicht als repräsentativ für die Temperaturen des Tiefenwassers gelten kann.

Die Bedeutung und das Gewicht der Kritik von Broecker et al. (1985) verschiebt sich mit der Einführung eines Tiefenwasserreferenzwertes und wird weiter unten diskutiert.

Bei der jüngeren Anwendung des Rückrechnungskonzeptes im Nordatlantik (Körtzinger et al., 1998; Körtzinger et al., 1999) wird als Unsicherheit eine konzeptionell wenig differenzierende Parametrisierung der vorgeprägten Eigenschaften über nur ein Endmember angeführt. Die Bildung des NADW wird zudem als sehr komplex und im Einzelnen noch nicht geklärt bewertet, so dass weitere Parametrisierungen nicht zwangsläufig zu vertrauenswürdigeren Ergebnissen führen. Auch wird sehr konkret darauf hingewiesen, dass der Sauerstoffgehalt im Oberflächenwasser typischerweise um 1-3% vom Sättigungswert abweichen kann. Für 2% Abweichung resultiert dabei ein Fehler in der Größenordnung von  $4 \mu\text{mol/kg}$  in  $nC_T^{ant}$ . Auf einen solchen Fehler in  $\Delta nC_T^{0, ref}$  wird nicht hingewiesen, vermutlich da die Abweichungen vom Sättigungswert nicht eindeutig gerichtet wirken und somit die Summe der Abweichungen neutral ist. Doch selbst wenn, wie von Broecker et al. (1985) vermutet, eine allgemeine Sauerstoffübersättigung um  $7 \mu\text{mol/kg}$  Tatsache wäre, zeigte sich, dass der Ansatz von Chen und Millero (1979) durch die Hinzunahme eines Tiefenwasserreferenzwertes aus sich heraus recht unanfällig gegen Fehler ist. Letzteres liegt vor allen Dingen daran, dass jeder Fehler in  $\Delta nC_T^0$  auch in  $\Delta nC_T^{0, ref}$  gemacht wird (vgl. Schritt 5 und 6 in Abb. 16). Der Fehler in  $nC_T^{ant}$  wird quasi abgepuffert: Je stärker sich Datenpaare zur Berechnung von  $\Delta nC_T^0$  und  $\Delta nC_T^{0, ref}$  ähneln, desto besser die 'Pufferung'. Anders als es bei Wanninkhof et al. (1999) durch relative Fehlerbetrachtungen suggeriert wird, werden die Fehler in  $nC_T^{ant}$  durch Verwendung fehlerbehafteter Respirationskoeffizienten also um so kleiner, je kleiner das  $nC_T^{ant}$ -Signal wird (vgl. hierzu 6.3.1.2, Abb. 37). Ebenso verringert sich der von Chen und Pytkowicz (1979) als

'summer-winter incompatibility' herausgestellte Fehler insoweit, als der Achsenabschnitt der  $nC_T^{0, act}$ -Funktion aus der  $nC_T^{ant}$ -Berechnung komplett herausfällt.

Verdeutlichen läßt sich der gesamte Sachverhalt durch Umformung des allgemein verwendeten Ausdruckes für  $nC_T^{ant}$  in Abb. 16:

$$\text{Gl. 29} \quad nC_T^{ant} = nC_T^{0, hist} - nC_T^{0, act} - nC_T^{0, hist (DW)} + nC_T^{0, act (DW)}$$

Bei Berücksichtigung des entsprechenden Ausdruckes aus Tab. 9 ergibt sich dann:

$$\text{Gl. 30} \quad nC_T^{ant} = nC_T^{0, hist} - nC_T^{0, hist (DW)} + 9.64 \{ \theta^{meas} - \theta^{(DW)} \}$$

Gl. 30 stellt die Annahmen des vorgestellten Verfahrens heraus. Jedes 'Wasserpaket' in der Wassersäule muss absolut vergleichbar mit dem ausgewählten 'Tiefenwasserpaket' sein. Alle Abweichungen von der idealen Annahme gehen direkt in die  $nC_T^{ant}$ -Abschätzung ein. Die Bedeutung der  $nC_T^{0, act}$ -Ableitung reduziert sich mit Gl. 30 auf eine empirisch ermittelte Temperaturabhängigkeit für  $nC_T^0$ .

Die Gültigkeit und Qualität dieser Beziehung ist stark durch die Normalisierung geprägt (vgl. 6.1). Die tatsächliche Temperaturabhängigkeit von  $C_T$  sollte durch eine nicht-normalisierte Funktion wiedergegeben werden (vgl. 6.1). Die Steigung der  $\theta$ - bzw.  $\theta$ -, S-abhängigen  $nC_T^{0, act}$ - und  $C_T^{0, act}$ -Funktionen in Tab. 9 (3 u. 7) sind -9.64 und -7.75. Aus dem Vergleich scheint also die Temperaturanpassung in Gl. 30 überbewertet. Bei Berücksichtigung mathematischer und thermodynamischer Prozesse gestaltet sich der Sachverhalt noch komplizierter.

Zum einen ist die Interpretation von Funktionen normalisierter Werte nicht ohne weiteres möglich, da wie in 6.1 gezeigt, die Steigungen in diesem Fall Informationen zweier Parameter enthalten. Zum anderen ist die in Abb. 4 (Abschnitt 2.2) für verschiedene  $pCO_2$ -Niveaus und konstante  $A_T$  dargestellte Temperaturabhängigkeit von  $C_T$  bei Annahme voller Äquilibration zu berücksichtigen. Hierbei zeigt sich, dass eine Abnahme der Pufferkapazität mit ansteigendem  $pCO_2$  entscheidend zur Temperaturabhängigkeit von  $C_T$  beiträgt. Während für einen Oberflächen- $pCO_2$  von 260  $\mu atm$  ein Temperaturkoeffizient von -8.66 gefunden wird, beträgt er für einen  $pCO_2$  von 360  $\mu atm$  noch -7.78. Soll der vorindustrielle Referenzwert des Tiefenwassers nun auf andere Temperaturen angepasst werden, ist folglich die Korrelation aus den Oberflächenwerten nur bedingt geeignet. Eigentlich muss für diesen Fall eine Anpassung der Temperaturkoeffizienten auf vorindustrielle Werte erfolgen. Für die genannte  $pCO_2$ -Niveauänderung um 100  $\mu atm$  ergeben sich ansonsten temperaturabhängige Fehler in  $nC_T^{ant}$  von -1  $\mu mol/kg/K$ .



Die Annahme eines (normalisierten) Koeffizienten von -9.64 scheint dem thermodynamischen Effekt des erhöhten  $p\text{CO}_2$ -Niveau entgegen zu wirken — im Verhältnis zum ‚idealen‘ Wert von -8.66 allerdings um  $+1 \mu\text{mol/kg/K}$  zu stark. Der Fehler in  $nC_T^{\text{ant}}$  ist dennoch nicht klar absehbar, da die Auswirkungen der Normalisierung eben nicht einfach quantitativ beurteilt werden können. Eine ausführliche Betrachtung erfolgt im Vergleich mit dem im Folgenden vorgestellten Rückrechnungsverfahren ohne Normalisierung.

### 6.3.2 Modifizierte Methode nach CMP

#### 6.3.2.1 Ableitung von Temperatur- und Salzgehaltskoeffizienten zur Anpassung des Referenzwertes

Eine kritische Betrachtung der Normalisierung führt zu einer Modifizierung des CMP-Ansatzes, bei der von jeder Normalisierung Abstand genommen werden muss. Für die vorprägten  $A_T$ - und  $C_T$ -Funktionen sind dann aus 6.1 folgend, besser  $\theta$ -S-Parametrisierungen zu verwenden. Kommt für den M45-Datensatz dabei die in Tab. 9 unter (7) aufgeführte  $C_T^{0, \text{act}}$ -Funktion zur Anwendung, heben die Residuen von modifiziertem und unmodifiziertem Ansatz dann allein die Fehler durch die Normalisierung hervor (vgl. 6.4.3). Es bedarf aber im Weiteren auch einer Anpassung des  $C_T$ -Referenzwertes auf die potenzielle Temperatur und den Salzgehalt. – Die potenzielle Temperatur bestimmt im Wesentlichen die physikalische Löslichkeit für atmosphärisches  $\text{CO}_2$ , während der Salzgehalt eher als Maß für die gelösten Karbonatsalze aufgefasst werden kann.

Aus thermodynamischer Sicht müssen für die Anpassung vorindustrieller Referenzwerte eigentlich vorindustrielle  $\text{CO}_2$ -Partialdruckverhältnisse zu Grunde gelegt werden (vgl. 6.3.1.2). Wie unter 4.2 beschrieben und in Abb. 17 schematisch dargestellt, werden hierfür über einen künstlichen Datensatz mit vorindustriellem  $p\text{CO}_2$  und der  $\theta$ -S-abhängigen  $A_T^0$ -Funktion [Tab. 8, (7)] für einen Temperaturbereich von  $0\text{--}15^\circ\text{C}$  und einem Salzgehaltsbereich von 33–36, Temperatur- und Salzgehaltskoeffizienten approximiert. Als mittlerer  $p\text{CO}_2$  werden  $270 \mu\text{atm}$  angenommen [vgl. hierzu Abschätzungen winterlicher  $p\text{CO}_2$ -Untersättigungen bei Takahashi et al. (1999)]. Die Schrittweite wird für die Temperatur mit  $1^\circ\text{C}$  und für den Salzgehalt mit 0.1 gewählt. Mit den so erhaltenen 754 Datenpaaren werden schließlich über die Konstanten von Mehrbach et al. (Dickson und Millero, 1987) die resultierenden  $C_T$ -Werte berechnet. Eine

multiple lineare Regression auf Temperatur und Salzgehalt führt schließlich zu den gesuchten Koeffizienten  $m_\theta = 7.46$  und  $m_S = 30.36$ . Für  $C_T^{\text{ant}}$  ergibt sich damit:

$$\text{Gl. 31} \quad C_T^{\text{ant}} = C_T^{0, \text{hist}} - C_T^{0, \text{ref}}|_{\theta, S(\text{ref})} - 30.36 (S^{\text{mes}} - S^{\text{ref}}) + 7.46 (\theta^{\text{mes}} - \theta^{\text{ref}}).$$

Bei der Ermittlung des Referenzwertes wird – in Analogie zu den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen nach dem CMP-Ansatz – lediglich ein Wert aus dem Tiefenwasser des östlichen Beckens berücksichtigt. Es ergibt sich aus insgesamt 14 Datenpaaren mit Eingangswerten ( $\pm 1\sigma$ ) von:

$$C_T^{\text{meas}} = 2194.9 (\pm 5.0) \mu\text{mol/kg},$$

$$A_T^{\text{meas}} = 2346.3 (\pm 5.6) \mu\text{mol/kg},$$

$$\text{AOU} = 85.9 (\pm 3.0) \mu\text{mol/kg},$$

einen vorgeprägten Tiefenwasserreferenzwert von  $C_T^{0, \text{ref}}|_{\theta, S(\text{ref})}$  von  $2107.3 (\pm 1) \mu\text{mol/kg}$  mit  $\theta^{\text{ref}} = 2.22 (\pm 0.08)^\circ\text{C}$ ;  $S^{\text{ref}} = 34.915 (\pm 0.010)$ .

Die so erhaltenen Referenzgrößen dienen als Bezugspunkt für alle  $C_T^{\text{ant}}$ -Berechnungen.

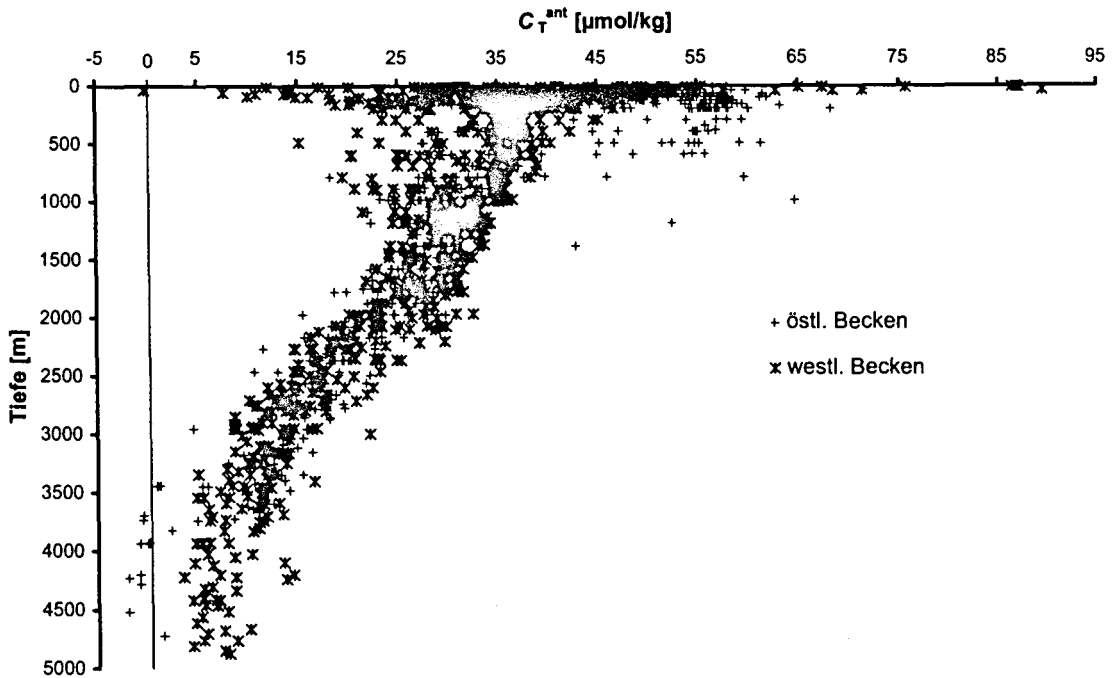


Abb. 31:  $C_T^{\text{ant}}$ -Gesamtübersicht über alle Tiefenprofile der M45-2/-3 Expedition aus 1212 Proben.

### 6.3.2.2 Messungen der Forschungsfahrten M45-2/-3

Die Quantifizierung des  $C_T^{\text{ant}}$ -Signals nach mCMP erfolgt nach der Umformung von Gl. 19 in die Gl. 19':

$$\text{Gl. 19'} \quad C_T^{0, \text{hist}} = C_T - 0.5 \cdot (A_T^{\text{meas}} - A_T^0) - 0.78 \cdot \text{AOU}.$$

Die kumulierten  $C_T^{\text{ant}}$ -Profile für östliches und westliches Becken der *Meteor-Expedition 45-2/-3* sind in Abb. 31 dargestellt. Oberhalb von 1000 m nehmen aber die  $C_T^{\text{ant}}$ -Werte im westlichen Beckens extremer ab als für den nicht-normalisierten Fall (vgl. Abb. 32). Bei rein thermodynamischem Verhalten sollten die  $C_T^{\text{ant}}$ -Signale von jungem, oberflächennahen Wasser zwischen 40 und 50  $\mu\text{mol/kg}$  betragen. Starke Abweichungen von den erwarteten Werten sind für durchmischte Deckschichttiefen keine Überraschung, da hier das *Redfield-Ketchum-Richards-Modell* begrenzte Gültigkeit hat, und eine tendenzielle Verschiebung der  $C_T^{\text{ant}}$ -Signale zu ungünstigeren Ergebnissen kaum eine Bedeutung zuerkannt werden muss. Aber auch für flachere Tiefen unterhalb der durchmischten Deckschicht scheint der neu formulierte Ansatz eher zu ungünstigeren Ergebnissen zu führen. Erst ab  $\sim 600$  m entsprechen die  $C_T^{\text{ant}}$ -Profile in etwa dem erwarteten Verlauf. Dabei zeigt die Gegenüberstellung mit dem normalisierten

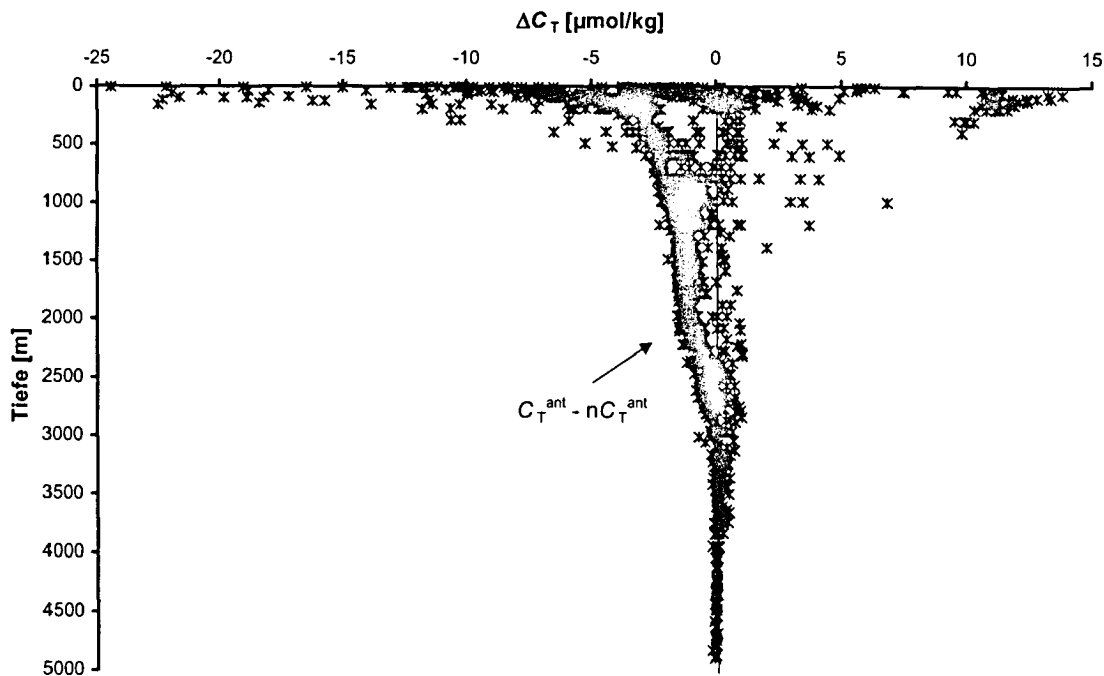


Abb. 32: Gesamtübersicht über die  $(C_T^{\text{ant}} - nC_T^{\text{ant}})$  Residuen für die Tiefenprofile der M45-2/-3 Expedition.

Berechnungsverfahren in Abb. 32 bis etwa 1000 m Tiefe kein deutlich unterschiedliches Bild, wenn man eine erreichbare Detektionsgenauigkeit im anthropogenen  $\text{CO}_2$  von  $\pm 5 \mu\text{mol/kg}$  zu Grunde legt. Inwieweit diese Abweichungen von einer Normalisierung bzw. von der verwendeten Temperatur- und Salzgehaltsanpassungen des Tiefenwasserreferenzwertes abhängen, wird unter 6.4 erläutert.

### 6.3.3 Methode nach GSS

#### 6.3.3.1 Messungen der Forschungsfahrt M45-2

Mit dem unter 4.3 beschriebenen Konzept nach Gruber et al. (1996) [GSS] wird für das östliche nordatlantische Becken zwischen  $12\text{-}33^\circ\text{W}$  und  $46\text{-}63^\circ\text{N}$  der anthropogene Anteil am anorganischen Gesamtkarbonat berechnet. Die Datenbasis bilden die Messwerte der hydrographischen Stationen der *Meteor*-Expedition 45-2 ohne Berücksichtigung der im westlichen Becken gelegenen Stationen 348 und 400. Die Anwendung des Konzeptes erfordert einen Tracer zur Altersbestimmung und die Berechnung der vorgeprägten Alkalinität ( $A_T^0$ ) für jede diskrete Probe. In der vorliegenden Arbeit werden zur Datierung CFC-12-Werte (Schott et al., 2000) verwendet. CFC-11-Werte sind nach Modellergebnissen von Sonnerup (in press) auf Grund der CFC-11-Eintragsfunktion weniger gut zur Datierung geeignet. Die Ableitung von  $A_T^0$  erfolgt abweichend zu Gruber et al. (1996), die den vorgeprägten Wert als eine Funktion von 'PO' und S darstellen, wie für den CMP-Ansatz über die in dieser Arbeit entwickelte  $A_T$ -Funktion von  $\theta$  und S [Tab. 8 (7)]. Bei der Berechnung des quasi-konservativen Tracers  $\Delta C^*$  [Abb. 18, Schritt 4] wird die vorindustrielle  $C_T$ -Gleichgewichtskonzentration ( $C_{T,eq}$ ) aus dem  $A_T^0$ -/ $\text{CO}_2$  ( $_{280}$ )-Wertepaar mit den überarbeiteten Konstanten nach Mehrbach et al. (1973) (Dickson und Millero, 1987) durchgeführt (vgl. hierzu 3.2.3.5). Für die Separation von  $C^{\text{ant}}$  aus dem quasi-konservativen Tracer wird das  $C_T$ -Disäquilibrium für insgesamt 13 Isopyknenintervalle bestimmt. Jedem Intervall wird ein einheitlicher Wert für das  $C_T$ -Disäquilibrium zwischen Ozean und Atmosphäre zugeordnet (Tab. 11). Für eine korrekte Zuordnung des letzten atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Wertes zu einer Wasserschicht nach Methode II wird nur die Datierungsperiode von 1966 bis 1990 berücksichtigt. Ein näherungsweise linearer Anstieg zwischen 1966 und 1990 für beide Spurengase (Abb. 33) macht eine Datierung und damit Zuordnung eines vorgeprägten  $p\text{CO}_2$  für ein Wasserpaket in der entsprechenden Zeitperiode möglich. Im Falle isopyknischer Vermischung zwei Wasserpakete aus dieser Periode kommt

einer Datierung im herkömmlichen Sinne nur theoretische Bedeutung zu. Der mittlere atmosphärische  $p\text{CO}_2$ -Werte wird aber korrekt wiedergegeben.

Aus dem M45-2 Datensatz werden aus 312 CFC-12/C\*-Probenpaaren individuelle  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werte berechnet und aus diesen Werten ein gemittelter  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Wert für 12 Isopyknenintervalle bestimmt. Für das tiefste Intervall ist auf Grund des hohen Anteils an ‚südlicher Komponente‘, d.h. relativ altem Vemabruhzonenwasser (VFZW), eine  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Bestimmung nicht ohne weiteres möglich. Der jüngste atmosphärische Kontakt des VFZW liegt zwar mit Sicherheit vor Beginn der industriellen Revolution, das  $C^{\text{ant}}$ -Signal der nördlichen Mischungskomponente(n) strebt aber nicht zwangsläufig gegen null, auch wenn der CFC-12-Gehalt in der Dichteschicht nur noch in Spuren nachweisbar ist. Letzteres begründet sich vor allem darin, dass zu Beginn der atmosphärischen Eintragungsgeschichte des CFC-12 (in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts) der atmosphärische  $p\text{CO}_2$  schon etwa 25  $\mu\text{atm}$  über dem vorindustriellen Wert lag: Das entspricht  $\sim 30\%$  des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Signals bis 1999. Im Extremfall könnte demnach eine von jeder Ein- und Vermischung freigebliebene Wasserschicht ohne CFC-12-Gehalt ein  $C^{\text{ant}}$ -Signal von bis zu 12-15  $\mu\text{mol/kg}$  tragen. Die Bestimmung des  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Wertes im tiefsten Intervall aus dem M45-Datensatz heraus stellt also ein Hürde dar, denn weder Methode I noch Methode

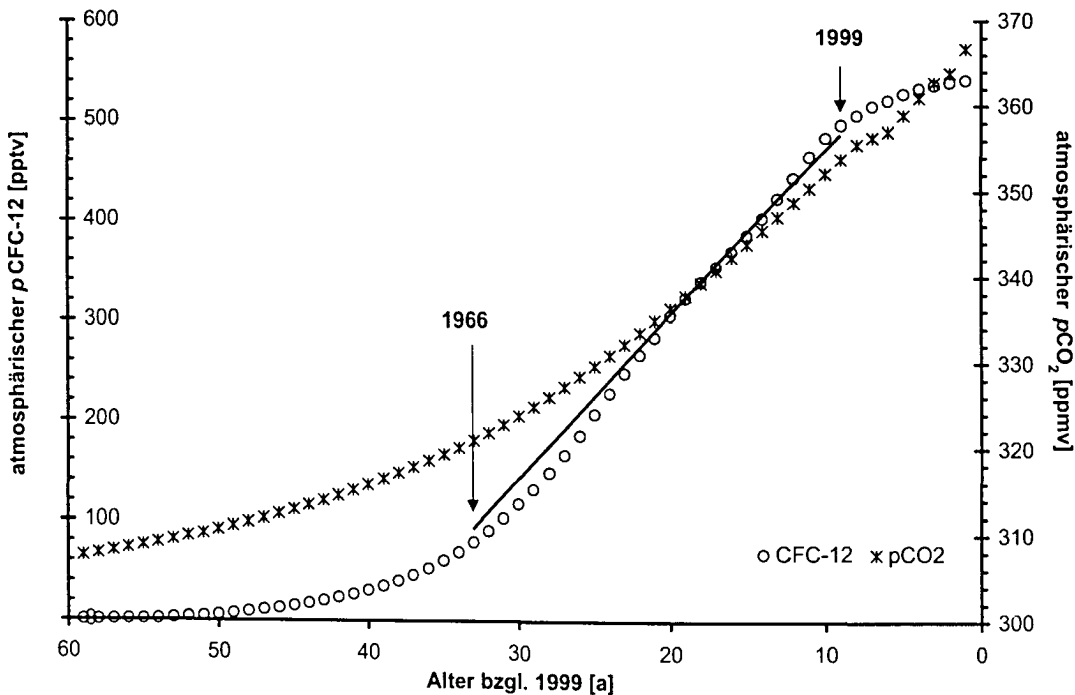


Abb. 33: Entwicklung der atmosphärischen CFC-12 und CO<sub>2</sub>-Werte in den 60-ig Jahren vor 1999.

II sind zweifelsfrei anwendbar.

Wallace (in press) schlägt für diesen Fall die konsequente (Weiter-)Verwendung des  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Wertes des untersten bestimmbaren Isopykneintervalles vor. Doch setzt gerade eine solche Approximation ähnliche *preformed* Eigenschaften der unteren Wasserschichten voraus, was durch den dort gegebenen großen Anteil von VFZW kritisch erscheint. Nach der Datenanalyse von Wanninkhof et al. (1999) sind aktuelle normalisierte vorgeprägte  $C_T$ -Werte für die nördliche Komponente mit  $nC_T^{0, \text{act}} = 2146 - 7.48 \theta$  und für die südliche Komponente mit  $nC_T^{0, \text{act}} = 2227 - 11.5 \theta$  anzunehmen. Auch wenn die Normalisierung mit den unter 6.1 beschriebenen Problemen behaftet ist, läßt sich bei einer potentiellen Temperatur der tiefsten Isopykne von  $\sim 2^\circ\text{C}$  eindeutig ein unterschiedlicher Untersättigungsgrad, d.h.  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Wert, für beide Komponenten ablesen. Neben einer eigenständigen Bestimmung von  $\Delta C_{\text{dis}}$  für die tiefste Isopyknenschicht nach Methode I wurde daher auch der aus dem TTO-NAS-Datensatz abgeleitete Literaturwert von Gruber et al. (1996) in die allgemeine  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Übersicht (Tab. 11) aufgenommen. Dadurch dass sich der TTO-NAS Datensatz in südliche Richtung bis nach  $14^\circ\text{N}$  erstreckt und die Daten zudem zwei Dekaden vorher erhoben worden sind, ist die Anwendung der Methode I bei Gruber et al. (1996) zweifelsfrei möglich.

lfd. Nr	Referenz- fläche	Dichte		$\Delta C_{\text{dis}}$ [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	n	Methode	
		Intervall	Mittelwert					
1	$\sigma_\theta$	26.44-27.00	26.795	-8.9	0.7	3	II	(CFC-12)
2	$\sigma_\theta$	27.01-27.20	27.102	-5.9	2.7	13	II	(CFC-12)
3	$\sigma_\theta$	27.21-27.35	27.274	-5.6	4.8	16	II	(CFC-12)
4	$\sigma_2$	27.36-27.45	27.406	-3.9	6.4	17	II	(CFC-12)
5	$\sigma_2$	36.36-36.50	36.434	-6.0	6.9	19	II	(CFC-12)
6	$\sigma_2$	36.53-36.70	36.611	-14.4	4.3	25	II	(CFC-12)
7	$\sigma_2$	36.71-36.80	36.761	-13.9	2.3	18	II	(CFC-12)
8	$\sigma_2$	36.81-36.90	36.863	-13.3	2.0	53	II	(CFC-12)
9	$\sigma_2$	36.90-37.97	36.937	-15.0	2.8	55	II	(CFC-12)
10	$\sigma_2$	36.98-37.03	37.005	-20.2	2.1	33	II	(CFC-12)
11	$\sigma_2$	37.04-37.05	37.047	-21.7	2.1	17	II	(CFC-12)
12*	$\sigma_4$	45.81-45.84	45.831	-23.3	2.6	29	II	(CFC-12)
13*	$\sigma_4$	45.84-45.85	45.849	-12.8	1.7	14	I	( $C^{\text{ent}}=0$ )
13 <sup>#</sup>	$\sigma_4$	45.84-45.86	45.850	-16	4	49	I	( $C^{\text{ent}}=0$ )

\*Gruppierung in nordwestliche (ab  $51.97^\circ\text{N } 34^\circ\text{W}$ ) (12) bzw. südöstliche (bis  $51.54^\circ\text{N } 27^\circ\text{W}$ ) (13) Werte.

<sup>#</sup> Gruber et al. (1996) aus dem TTO-NAS Datensatz.

**Tab. 11: Verwendete Isopyknenintervalle und abgeleitete  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Mittelwerte bei Angabe der verwendeten Methode, Standardabweichung ( $\sigma$ ) und Anzahl (n) der individuell ermittelten  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werte pro Schicht.**



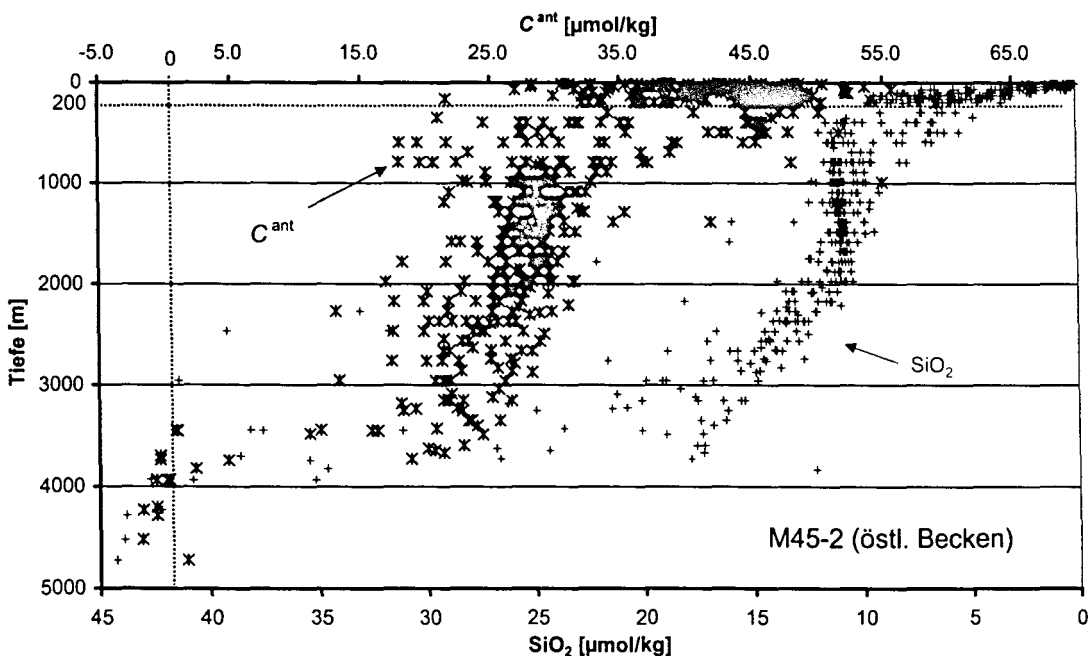
Im Vergleich mit den von Gruber et al. (1996) und Wanninkhof et al. (1999) bestimmten  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werten zeigen die flachen Isopyknenintervalle 1-6 bis maximal 1000 m Tiefe (relativ) zu positive Werte. Zudem sind die Standardabweichungen in diesen Fällen maximal. Erklären lässt sich ein solcher Sachverhalt mit einer partiellen Überschätzung des Isopyknenalters, die bei Verwendung von Datensätzen nach 1990 auftritt. Vermischt sich z. B. Oberflächenwasser aus 1998 mit tiefer gelegenem Wasser aus 1984 so kann dabei z. B. eine Datierung auf 1989 erfolgen, und die Wasserprobe wird dann fälschlicher Weise im Weiteren berücksichtigt. Dabei wird der zugeordnete atmosphärische  $p\text{CO}_2$  in der Dichteschicht unterschätzt und  $\Delta C_{\text{dis}}$  überschätzt. Eine Altersüberschätzung für Tiefen bis maximal 1000 m ist nicht überraschend, da konvektive und/oder advektive Einmischungen von Oberflächenwasser aus jüngerer Zeit an anderer Stelle dokumentiert sind (Sy et al., 1997). Bei Gruber et al. (1996) und Wanninkhof et al. (1999) tritt das Problem einer Altersüberschätzung nicht auf, da dort ältere Datensätze verwendet werden.

Für die Isopyknenintervalle 7-12 findet sich mit Abweichungen von durchschnittlich -3  $\mu\text{mol/kg}$  eine weitgehend gute Übereinstimmung mit den  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Berechnungen von Gruber et al. (1996), gleichzeitig wird eine leichte Tendenz zu einer ansteigenden  $\text{CO}_2$ -Untersättigung von 7 nach 12 deutlich. Eine solche Tendenz findet sich in sehr viel extremerer Form ( $\Delta C_{\text{dis}}$  bis 42  $\mu\text{mol/kg}$ ) auch bei Wanninkhof et al. (1999) wieder. Eine durch die Wahl der Methode II hervorgerufene artifizielle Tendenz ist dabei nicht vollkommen auszuschließen, da in der Tiefe einem durch Mischung entstandenen ‚scheinbar‘ jungen Wasserpaket ein zu hoher atmosphärischer  $p\text{CO}_2$  zugeordnet wird. Eine mit der Größe der Verjüngung zunehmende Überschätzung der  $\text{CO}_2$ -Untersättigung ist die Folge. Die Vermutung einer solchen Möglichkeit muss geäußert werden, da Gruber et al. (1996) bei Anwendung der alternativen Methode I – mit der solche Probleme umgangen werden – relativ homogene  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werte um die 16  $\mu\text{mol/kg}$  für die tiefen Isopyknenintervalle gefunden haben.

Für die tiefste Dichteschicht (13) gibt die sehr geringe Differenz zwischen den  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werten aus der Berechnung dieser Arbeit und der von Gruber et al. (1996) bei Berücksichtigung der jeweiligen Standardabweichungen keinen eindeutigen Aufschluss darüber, ob anthropogenes  $\text{CO}_2$  in dieser Schicht einen signifikanten Anteil am  $C^*$ -Wert trägt. In den vorliegenden Ausführungen der Gruberschen Methode wird zur Wahrung konsistenter Berechnungen ausschließlich mit den eigenen  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Ableitungen gerechnet.

Es ist darauf hingewiesen, dass in der Literatur gerade zur Eindringtiefe von anthropogenem  $\text{CO}_2$  im Nordatlantik widersprüchliche Aussagen existieren. Während Körtzinger und Autoren (Körtzinger et al., 1998; Körtzinger et al., 1999) für jüngere Datensätze aus 1994 und 1997 davon ausgehen, dass im östlichen Becken für Breiten  $<50^\circ\text{N}$  kein anthropogenes  $\text{CO}_2$  im Bodenwasser zu finden ist, steht Gruber (1998) auf Grund seiner Analyse der TTO-NAS und TTO-TAS Datensätze aus 1981-83 auf dem Standpunkt, dass nördlich von  $50^\circ$  ausnahmslos jede Wasserschicht  $C^{\text{ant}}$ -kontaminiert ist. Die Aussage ist nur sehr bedingt zu halten. Gruber selbst geht einerseits von  $C^{\text{ant}}$ -Werten um  $1 \mu\text{mol/kg}$  für Tiefen unterhalb von 3000 m (Gruber, 1998) und gibt andererseits die Unsicherheit der eigenen Separationsmethode in der Größenordnung von  $\pm 9 \mu\text{mol/kg}$  an.

Eine Übersichtsgrafik von allen nach GSS berechneten  $C^{\text{ant}}$ -Werte dieser Arbeit im östlichen Becken ist in Abb. 34 gegeben. Der Verlauf der kumulierten Tiefenprofile stimmt grob mit dem zu Erwartenden überein: Es finden sich in den oberflächennahen Schichten  $C^{\text{ant}}$ -Signale wie sie in etwa dem beobachteten  $p\text{CO}_2$ -Anstieg in der Atmosphäre entsprechen, mit zunehmender Tiefe und zunehmendem Alter kommt es dann über die zuvor diskutierten Annahmen zu einer Abnahme des Signals auf  $0 \mu\text{mol/kg}$ . Ein klar zu erkennender Sprung der  $C^{\text{ant}}$ -Werte von 10-20



**Abb. 34: Anthropogenes  $\text{CO}_2$  und gelöstes Silikat im östlichen Becken in 1999, berechnet nach GSS. Die Werte oberhalb der Thermoklinen (ab 200 m) sind von allgemeineren Betrachtungen und Inventarberechnungen auszunehmen.**

$\mu\text{mol/kg}$  auf  $\sim 0 \mu\text{mol/kg}$  zwischen 3300 und 3600 m dokumentiert die verschiedenen Disäquilibria des Isopyknenintervalls 12 und 13 (Tab. 11).

Nicht vertrauenserrückend stimmt eine scheinbar große Variabilität der  $C^{\text{ant}}$ -Werte innerhalb der einzelner Tiefenintervalle. Hier finden sich Differenzen von bis zu  $30 \mu\text{mol/kg}$  direkt unterhalb der Thermoklinen, die nur langsam bis auf etwa  $15 \mu\text{mol/kg}$  zwischen 3000 und 3300 m zurückgehen und erst bei ( $C^{\text{ant}}$ -)unkontaminierten Werten in der Größenordnung um  $2\text{-}3 \mu\text{mol/kg}$  liegen.

Ein Vergleich von Abb. 34 mit einem  $C^{\text{ant}}$ -Meridionalschnitt durch das östliche Becken von Gruber (1998) - basierend auf den TTO-Daten - zeigt Parallelen, ebenso wie deutliche Unterschiede zu den hier berechneten Werten. Große horizontale  $C^{\text{ant}}$ -Variabilität zwischen 200 m und 1100 m (bei  $46\text{-}63^\circ \text{N}$ ) sind auch bei Gruber (1998) zu finden. Wie zu erwarten, ist zwischen 200 und 2000 m von 1981 auf 1999 ein leicht zunehmender  $C^{\text{ant}}$ -Werte um  $5\text{-}10 \mu\text{mol/kg}$  zu sehen. Bei Gruber (1998) folgt aber zwischen 2000 und 2500 m ein starker Abfall

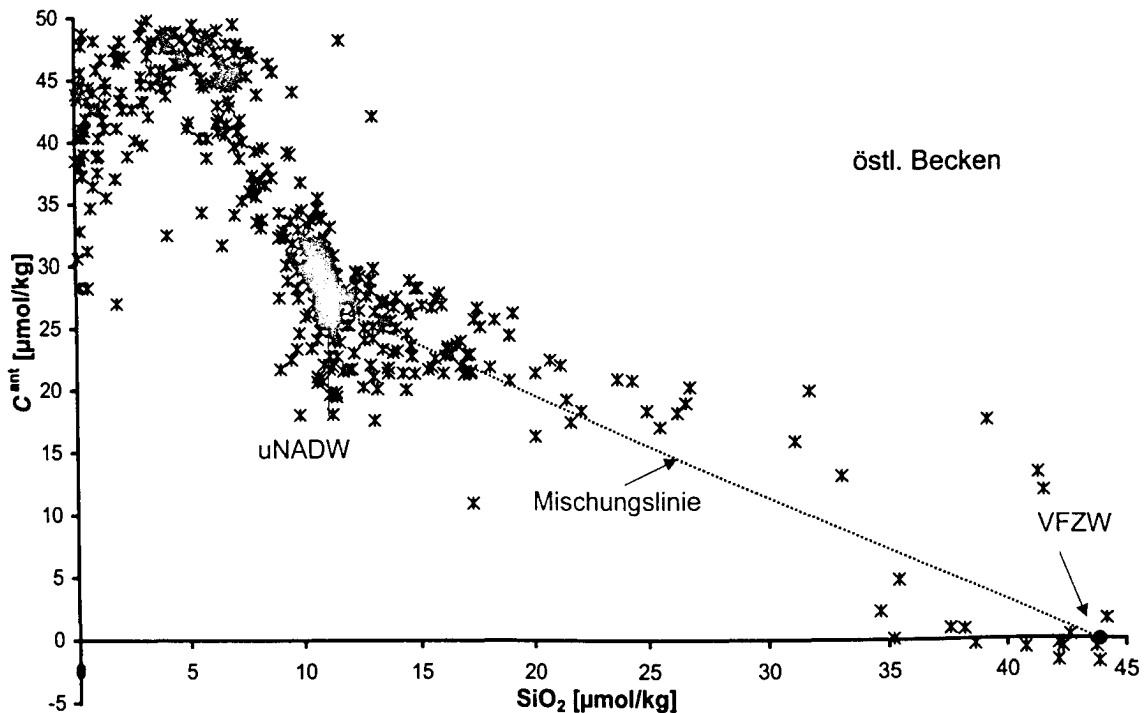


Abb. 35: Eigenschaftsplot von  $C^{\text{ant}}$  [nach GSS] gegen  $\text{SiO}_2$  aus den Daten der M45-2-Expedition im östlichen Becken. Ebenfalls dargestellt ist eine Mischungslinie basierend auf den gemessenen Silikatwerten des uNADW [bei  $\sim 2000 \text{ m}$ ;  $\text{SiO}_2 = \sim 12 \mu\text{mol/kg}$ ] und des VFZW [unterhalb  $\sim 4000 \text{ m}$ ;  $\text{SiO}_2 = \sim 44 \mu\text{mol/kg}$ ].

von  $\sim 20 \mu\text{mol/kg}$  auf  $\sim 1 \mu\text{mol/kg}$ , der in den hier durchgeführten Berechnungen nicht mehr zu sehen ist. Stattdessen zeigt sich bis auf  $\sim 3500 \text{ m}$  ein mit  $15\text{--}25 \mu\text{mol/kg}$  nahezu ungebrochenes  $C^{\text{ant}}$ -Signal, welches dann sprungartig auf  $0 \mu\text{mol/kg}$  zuläuft. Ein ähnlicher Sprung ist auch in den Silikatwerten der Abb. 34 wiederzufinden, die als Indikator für den Mischungsanteil von ‚altem‘ VFZW aufzufassen sind. Danach ist eine rapide Abnahme von  $C^{\text{ant}}$  durchaus denkbar. Legt man die Analogie zu den Silikatwerten weiter zu Grunde, sollte das  $C^{\text{ant}}$ -Profil zwischen  $2000$  und  $3500 \text{ m}$  allerdings anders verlaufen, als dieses aus den Berechnungen hervorgeht und wie mit dem Eigenschaftsplot in Abb. 35 verdeutlicht werden kann:

Dargestellt sind hier noch einmal die  $C^{\text{ant}}$  und Silikatwerte aus Abb. 34. Der Silikatquellwert des VFZW ist mit  $53.2 \mu\text{mol/kg}$  anzunehmen (Fleischmann, 1997). Durch Einmischung hat der Wert in der Arbeitsregion auf  $\sim 44 \mu\text{mol/kg}$  abgenommen. Der Silikatwert des uNADW wird mit  $12 \mu\text{mol/kg}$  abgeschätzt. Hätte das uNADW ein konstantes  $C^{\text{ant}}$  von  $20 \mu\text{mol/kg}$  und das VFZW wie vorausgesetzt von  $0 \mu\text{mol/kg}$ , sollten sich alle  $C^{\text{ant}}$  auf der dargestellten Mischungslinie befinden. Für ein  $C^{\text{ant}}$ -Signal, das erst mit der Zeit auf etwa  $20$

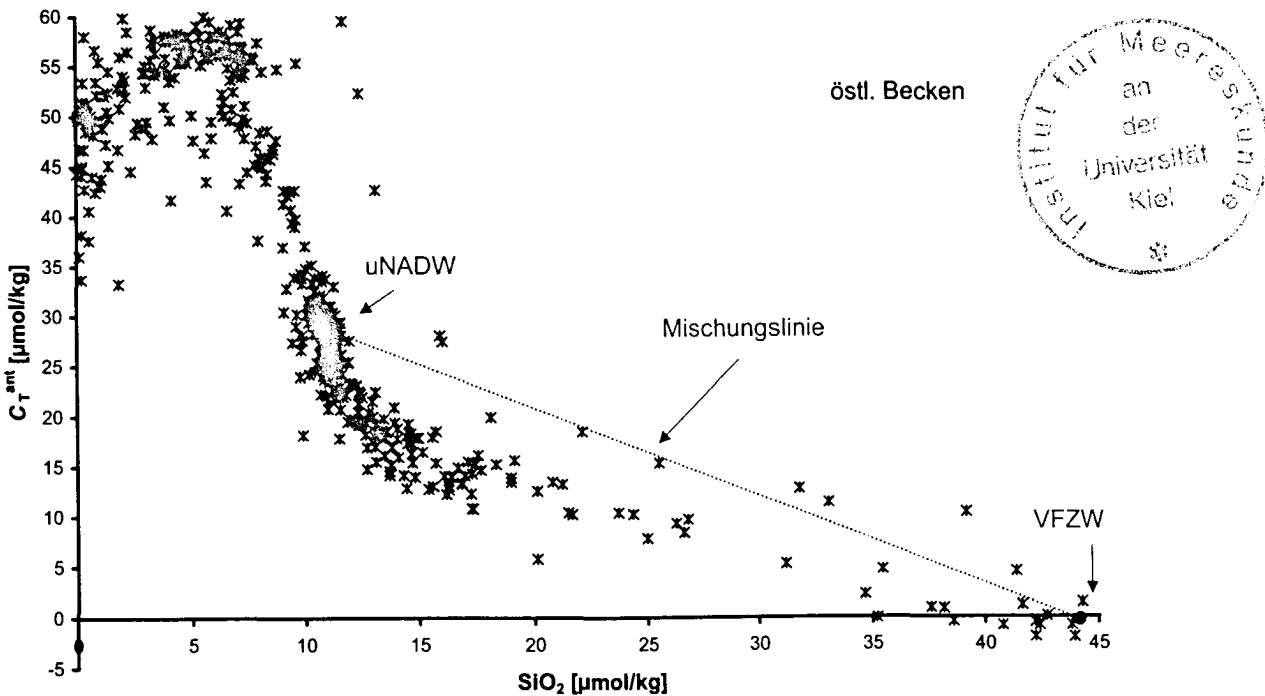


Abb. 36: Eigenschaftsplot von  $C_T^{\text{ant}}$  [nach mCMP] gegen  $\text{SiO}_2$  aus den Daten der M45-2-Expedition im östlichen Becken. Ebenfalls dargestellt ist eine Mischungslinie basierend auf den gemessenen Silikatwerten des uNADW [bei  $\sim 2000 \text{ m}$ ;  $\text{SiO}_2 = \sim 12 \mu\text{mol/kg}$ ] und des VFZW [unterhalb  $\sim 4000 \text{ m}$ ;  $\text{SiO}_2 = \sim 44 \mu\text{mol/kg}$ ].

$\mu\text{mol/kg}$  angewachsen ist, sollten die aus der Mischung resultierenden  $C^{\text{ant}}$  unterhalb der Mischungslinie liegen. Dies gilt zumindest unter der Annahme das sich zuerst altes uNADW mit VFZW mischt und nicht altes uNADW erhalten und junges eingemischt wird. Nach Abb. 35 scheinen die mit GSS berechneten  $C^{\text{ant}}$  zwischen 2000 und 4000 m also zu hoch angesiedelt zu sein. Zum Vergleich sind die  $C_T^{\text{ant}}$  des mCMP-Ansatzes in Abb. 36 dargestellt. Es ergibt sich das zu erwartende Bild.

Eine mögliche Ursache für eine  $C^{\text{ant}}$ -Überschätzung bei GSS ist durch Altersunterschätzung tieferer Dichteschichten zu erklären, da sie zu  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Überschätzungen führen. Letztlich sprechen drei Punkte für eine solche Überschätzung: Zum Ersten wird eine Altersunterschätzung an der Phasengrenze jung/alt nach den weiter oben dargelegten Überlegungen zur Datierung begünstigt, zum Zweiten sind die bei Verwendung von Methode II zu sehenden  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Tendenzen in Tab. 11 mit zunehmender Tiefe nicht nur in dieser Arbeit eindeutig (Wanninkhof et al., 1999). Zum Dritten stimmt die tendenziell ansteigende Silikatverteilung zwischen 2000 und 4000 m nicht übereinstimmend mit der Verteilung der  $C^{\text{ant}}$ -Werte im Tiefenbereich überein.

#### 6.3.3.2 Grenzen des Rückrechnungsverfahrens

Die vorgestellte Methode zur Berechnung von anthropogenem  $\text{CO}_2$  nach Gruber et al. (1996) wirkt logisch und ausdifferenziert. Remineralisierungs- und Kalklösungsprozesse werden soweit als möglich systematisch erfasst und in die Berechnung mit einbezogen. Für definierte Isopyknenintervalle werden unterschiedliche (Dis-)Äquilibriumzustände gegenüber der atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Konzentration berücksichtigt; prinzipiell werden die Effekte von Vermischung durch die Einführung einer Universalformel für die vorgeprägte Alkalinität des Weltozeans nahezu ideal erfasst.

Dennoch sind die Grenzen des Rückrechnungsverfahrens für  $C^{\text{ant}}$  zu benennen, da sehr viele Ableitungen, Berechnungen und Differenzierungsschritte in den Ansatz mit einfließen. Im Folgenden soll das Verfahren über drei Punkte evaluiert werden; (I) die differenzierenden, teilweise abstrakten Parametrisierungen, (II) die Wahl der Gleichgewichtskonstanten und (III) die thermodynamischen Prämissen des Ansatzes selbst [vgl. Abb. 18].

Zur Kategorie I, den Parametrisierungen, gehören die Ableitung der vorgeprägten  $C_T$ - und  $A_T$ -Werte sowie die Datierungen mit  $p\text{CO}_2$ -Zuordnung. Bei der Rückrechnung auf vorgeprägte  $C^*$ -Werte über Remineralisierungs- und Kalklösungsmodelle gilt Ähnliches, wie es bereits beim Ansatz nach CMP unter 6.3.2.2 diskutiert wurde. Die Rückrechnung auf vorgeprägte  $C_T$ -Werte erfolgt über die Bestimmung des  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Wertes immer zweimal, so dass eine Pufferung des

Fehlers stattfindet. Der partielle Fehler in  $C^{\text{ant}}$  durch einen Fehler in den Remineralisierungskoeffizienten wird also nicht, wie bei Gruber et al. (1996) beschrieben, durch die AOU des Messwertepaars bestimmt, sondern vielmehr durch die AOU-Differenz von Messwert und entsprechendem mittleren AOU-Wert bei der  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Bestimmung eines jeden Isopyknenintervalls ( $\text{AOU}^{\text{ref}}$ ). Der resultierende Fehler kann mit Abb. 37 grob abgeschätzt werden. Unterhalb der Deckschicht ergibt sich bei maximalen AOU-Differenzen der M45-2-Daten von  $65 \mu\text{mol/kg}$  und einem *worst case* N:C:O<sub>2</sub>-Verhältnis von 32:88:138 ein Fehler von  $\sim 8 \mu\text{mol/kg}$ .

Für den Fehler in der Berechnung der Kalklösung gilt eine entsprechende Pufferung, mit dem Unterschied, dass das Gewicht hierbei nicht auf einem strittigen Kalklösungskoeffizienten liegt, sondern auf dem Fehler in der  $A_T^0$ -Funktion. Auch wenn der Vergleich der  $A_T^0$ -Universalformel von Gruber et al. (1996) mit der in dieser Arbeit abgeleiteten  $A_T^0$ -Funktion für den Nordatlantik, bei mittleren Abweichungen von  $\sim 20 \mu\text{mol/kg}$  (Abb. 22) in einzelnen Rückrechnungsschritten [z. B.  $\sim 10 \mu\text{mol/kg}$  in 3) Abb. 18] ein großes Fehlerpotential in sich birgt, 'schrumpft' der

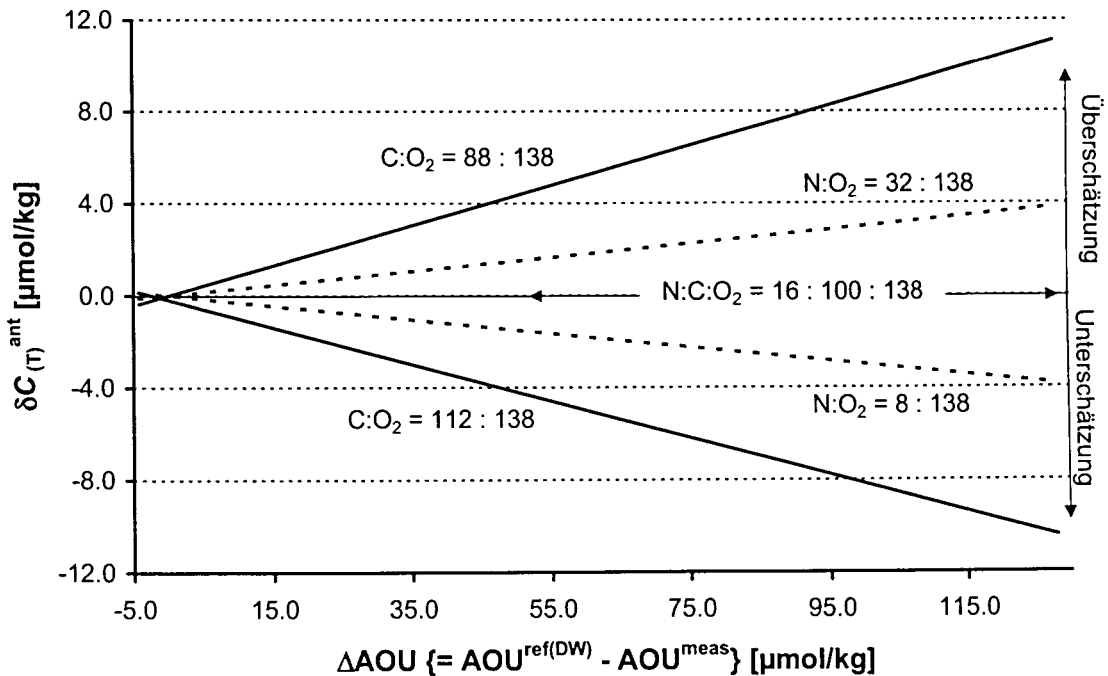


Abb. 37: Abschätzung des Fehlers im anthropogenen CO<sub>2</sub> für alle Rückrechnungsverfahren bedingt durch ungenaue Respirationskoeffizienten von  $\pm 12\%$  in C:O<sub>2</sub> bzw.  $\pm 100\%$  in N:O<sub>2</sub>. Der Fehler in der Respirationskorrektur ( $\delta C_{(T)}^{\text{ant}}$ ) ist abhängig von der AOU-Differenz aus dem Messwert und der mittleren AOU bei der  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Bestimmung bzw. der



resultierende Fehler in  $C^{\text{ant}}$  bei Anwendung von Gl. 24 auf unter  $1 \mu\text{mol/kg}$ . Bei der Ausgliederung von einem Zwischenwert kann der Fehler jedoch ebenso schnell wieder anwachsen und beispielsweise die Interpretation etwaiger  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werte in Frage stellen.

Die Problematik bei der Datierung ist bereits ausführlich unter 6.3.3.1 behandelt worden. Vermischungsprozesse können sowohl eine Altersunter- als auch -überschätzung eines Wasserpaketes nach sich ziehen, die zu Fehlern in den  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werten führen. Die Fehler in den  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Abschätzungen gehen für eine Dichteschicht gemittelt und im Weiteren direkt in den Fehler für  $C^{\text{ant}}$  ein. Sie stellen für Anfang und Ende parallel verlaufender Eintragsfunktionen von Datierungstracer und  $\text{CO}_2$  das vermutlich größte Problem dar. Beispielsweise ist für das CFC-12/ $\text{CO}_2$  Wertepaar in Abb. 33 eine Datierung auf 1980 sehr viel weniger kritisch zu betrachten als Datierungen auf 1969 oder 1988.

In Kategorie II, wird der Effekt der Verwendung von verschiedenen Gleichgewichtskonstanten der Kohlensäure (Dickson und Millero, 1987; Goyet et al., 1991; Hanson, 1973; Mehrbach et al., 1973; Roy et al., 1993) für die  $C^{\text{ant}}$ -Berechnung, über die zuvor beschriebenen Gl. 24 abgeschätzt:

$$\text{Gl. 24} \quad C^{\text{ant}} = C^*_{\text{eq}}(\tau_{\text{cfc}} \rightarrow p\text{CO}_2) - C^*_{\text{eq}(280)}$$

Im Ergebnis zeigt sich, dass für einen  $p\text{CO}_2$ -Unterschied von 380 zu 280  $\mu\text{atm}$  der  $C^{\text{ant}}$ -Wert für alle Konstanten bei 67-68  $\mu\text{mol/kg}$  für  $25^\circ\text{C}$  und bei 50-51  $\mu\text{mol/kg}$  für  $5^\circ\text{C}$  liegt. Die Wahl der Gleichgewichtskonstanten ist damit für die Berechnung und den Fehler in  $C^{\text{ant}}$  als unwesentlich zu beurteilen. Stärker noch als bei den oben beschriebenen  $\Delta\text{AOU}$ -Pufferungen heben sich sämtliche Fehler in den Konstanten fast vollständig. Problematisch wird die Wahl der Konstanten wieder im Falle der Interpretation von Zwischenergebnissen wie  $\Delta C_{\text{dis}}$  Werten. Dann gehen die vollen Fehler der Gleichgewichtskonstanten in das Disäquilibrium ein.

In Kategorie III, den von Gruber et al. (1996) getroffenen thermodynamischen Prämissen sind, im Vergleich mit einem vorindustriellen System, eine unveränderte Oberflächenalkalinität und konstante  $C_T$ -Disäquilibria in definierten Isopyknenintervallen zu benennen. Während es keinen Grund gibt, an der ersten Annahme zu zweifeln, gibt es für die Annahme gleichbleibender  $C_T$ -Disäquilibria aus rein thermodynamischen Gesichtspunkten keine Grundlage. Gruber und Autoren (Gruber, 1998; Gruber et al., 1996) begründen die Annahme nicht, obwohl sie für eine auf Beobachtungsdaten beruhende Betrachtung ein Novum ist. Die

Annahme konstanter  $C_T$ -Disäquilibria wird besonders dadurch unübersichtlich, dass  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Zwischenergebnisse zunächst in  $\Delta p\text{CO}_2$ -Differenzen umgerechnet und dann mit auf Beobachtungsdaten basierenden  $\Delta p\text{CO}_2$ -Abschätzungen zwischen Atmosphäre und Ozean (Takahashi et al., 1995) verglichen werden. Der Vergleich ist bei Berücksichtigung der Pufferkapazität nicht zulässig, da eine unveränderte  $\text{CO}_2$ -Partialdruckdifferenz gegenüber vorindustriellen Zeiten nicht gleichbedeutend mit einem unveränderten  $\Delta C_{\text{dis}}$  ist. Dabei ist, wie in Abb. 3 dargestellt, die Größe von  $\Delta C_{\text{dis}}$  davon abhängig, ob eine  $p\text{CO}_2$ -Differenz zwischen ‚vorindustriellen‘ 260 und 80  $\mu\text{atm}$  oder zwischen ‚heutigen‘ 360 und 380  $\mu\text{atm}$  besteht. Im ersten Fall beträgt  $\Delta C_{\text{dis}}$  noch 3  $\mu\text{mol/kg}$  im zweiten Fall nur noch 8.4  $\mu\text{mol/kg}$  [ $A_T = 2300 \mu\text{mol/kg}$ ,  $T = 5^\circ\text{C}$ ]. Wendet man also  $\Delta C_{\text{dis}}$ , die aus vorindustriell geprägten Werten nach Methode I abgeleitet sind, auf aktuelle Isopyknenintervalle an, überschätzt man die  $p\text{CO}_2$ -Differenz im angegebenen Beispiel um über 100%. Eine entsprechende Anpassung der Werte zur Beseitigung dieses Effektes wird von Gruber und Autoren (Gruber, 1998; Gruber et al., 1996) nicht in Erwägung gezogen. – Es ist unklar, warum Gruber und Autoren (Gruber, 1998; Gruber et al., 1996) den Unterschied konstanter  $\text{CO}_2$ -Disequilibriumszustände von  $C_T$  und  $p\text{CO}_2$  außer acht lassen, selbst wenn angeführt werden kann, dass die dort verwendeten Datensätze aus den 80er Jahren stammen und somit atmosphärische  $p\text{CO}_2$ -Differenzen vorindustriell/aktuell von ‚nur‘ 60-70  $\mu\text{atm}$  zu berücksichtigen sind. Die dort dargestellte Inkonsistenz ist damit etwas geringer einzustufen.

Das Kernproblem, die Nichtbeachtung eines sich mit einem  $p\text{CO}_2$ -Anstieg ändernden Pufferfaktors, wird sich in der Zukunft gerade für den im Sinne der Datierung jungen Teil des Datensatzes immer mehr verstärken. Eine eindeutige Festlegung auf konstante Disäquilibriumszustände in  $C_T$  oder  $p\text{CO}_2$  ist daher notwendig. Konstante Disäquilibriumszustände in  $C_T$  bedürfen dabei einer einsichtigen Begründung, da die physikalisch-chemischen Gesetze gegen eine solche Annahme sprechen (vgl. zuvor angeführtes Beispiel). Streng genommen ist aus thermodynamischer Sicht auch nicht davon auszugehen, dass der  $\Delta p\text{CO}_2$  von vorindustrieller Zeit zu heute gleich bleibt. Grundlage dieser Überlegungen sind die in 2.2 erläuterten Gesetzmäßigkeiten und Größenordnungen zur Abschätzung des Nettoflusses von  $\text{CO}_2$ . – Für die Annahme gleichbleibender Äquilibrierungszeiten, klimatologischer Gegebenheiten usw. ist die Größe der  $\text{CO}_2$ -Flüsse alleine von den  $\Delta p\text{CO}_2$  zwischen Atmosphäre/Ozean abhängig. Für den in Abb. 38 dargestellten Fall der thermohalinen Zirkulation mit einem  $\Delta T$  von 20 K ergibt sich beim Übergang von Warm- zu Kaltwassersphäre bei immer gleichem  $p\text{CO}_2$ -Disequilibriumszustand eine um 17.6  $\mu\text{mol/kg}$  niedrigere  $\text{CO}_2$ -Aufnahme bei durchschnittlichem Oberflächen-

resultierende Fehler in  $C^{\text{ant}}$  bei Anwendung von Gl. 24 auf unter  $1 \mu\text{mol/kg}$ . Bei der Ausgliederung von einem Zwischenwert kann der Fehler jedoch ebenso schnell wieder anwachsen und beispielsweise die Interpretation etwaiger  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werte in Frage stellen.

Die Problematik bei der Datierung ist bereits ausführlich unter 6.3.3.1 behandelt worden. Vermischungsprozesse können sowohl eine Altersunter- als auch -überschätzung eines Wasserpaketes nach sich ziehen, die zu Fehlern in den  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werten führen. Die Fehler in den  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Abschätzungen gehen für eine Dichteschicht gemittelt und im Weiteren direkt in den Fehler für  $C^{\text{ant}}$  ein. Sie stellen für Anfang und Ende parallel verlaufender Eintragsfunktionen von Datierungstracer und  $\text{CO}_2$  das vermutlich größte Problem dar. Beispielsweise ist für das CFC-12/ $\text{CO}_2$  Wertepaar in Abb. 33 eine Datierung auf 1980 sehr viel weniger kritisch zu betrachten als Datierungen auf 1969 oder 1988.

In Kategorie II, wird der Effekt der Verwendung von verschiedenen Gleichgewichtskonstanten der Kohlensäure (Dickson und Millero, 1987; Goyet et al., 1991; Hanson, 1973; Mehrbach et al., 1973; Roy et al., 1993) für die  $C^{\text{ant}}$ -Berechnung, über die zuvor beschriebenen Gl. 24 abgeschätzt:

$$\text{Gl. 24} \quad C^{\text{ant}} = C^*_{\text{eq}} (\tau_{\text{cfc}} \rightarrow p\text{CO}_2) - C^*_{\text{eq}(280)}$$

Im Ergebnis zeigt sich, dass für einen  $p\text{CO}_2$ -Unterschied von 380 zu 280  $\mu\text{atm}$  der  $C^{\text{ant}}$ -Wert für alle Konstanten bei 67-68  $\mu\text{mol/kg}$  für  $25^\circ\text{C}$  und bei 50-51  $\mu\text{mol/kg}$  für  $5^\circ\text{C}$  liegt. Die Wahl der Gleichgewichtskonstanten ist damit für die Berechnung und den Fehler in  $C^{\text{ant}}$  als unwesentlich zu beurteilen. Stärker noch als bei den oben beschriebenen  $\Delta\text{AOU}$ -Pufferungen heben sich sämtliche Fehler in den Konstanten fast vollständig. Problematisch wird die Wahl der Konstanten wieder im Falle der Interpretation von Zwischenergebnissen wie  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werten. Dann gehen die vollen Fehler der Gleichgewichtskonstanten in das Disäquilibrium ein.

In Kategorie III, den von Gruber et al. (1996) getroffenen thermodynamischen Prämissen sind, im Vergleich mit einem vorindustriellen System, eine unveränderte Oberflächenalkalinität und konstante  $C_T$ -Disäquilibria in definierten Isopyknenintervallen zu benennen. Während es keinen Grund gibt, an der ersten Annahme zu zweifeln, gibt es für die Annahme gleichbleibender  $C_T$ -Disäquilibria aus rein thermodynamischen Gesichtspunkten keine Grundlage. Gruber und Autoren (Gruber, 1998; Gruber et al., 1996) begründen die Annahme nicht, obwohl sie für eine auf Beobachtungsdaten beruhende Betrachtung ein Novum ist. Die

Annahme konstanter  $C_T$ -Disäquilibria wird besonders dadurch unübersichtlich, dass  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Zwischenergebnisse zunächst in  $\Delta p\text{CO}_2$ -Differenzen umgerechnet und dann mit auf Beobachtungsdaten basierenden  $\Delta p\text{CO}_2$ -Abschätzungen zwischen Atmosphäre und Ozean (Takahashi et al., 1995) verglichen werden. Der Vergleich ist bei Berücksichtigung der Pufferkapazität nicht zulässig, da eine unveränderte  $\text{CO}_2$ -Partialdruckdifferenz gegenüber vorindustriellen Zeiten nicht gleichbedeutend mit einem unveränderten  $\Delta C_{\text{dis}}$  ist. Dabei ist, wie in Abb. 3 dargestellt, die Größe von  $\Delta C_{\text{dis}}$  davon abhängig, ob eine  $p\text{CO}_2$ -Differenz zwischen ‚vorindustriellen‘ 260 und 280  $\mu\text{atm}$  oder zwischen ‚heutigen‘ 360 und 380  $\mu\text{atm}$  besteht. Im ersten Fall beträgt  $\Delta C_{\text{dis}}$  noch 13  $\mu\text{mol/kg}$  im zweiten Fall nur noch 8.4  $\mu\text{mol/kg}$  [ $A_T = 2300 \mu\text{mol/kg}$ ,  $T = 5^\circ\text{C}$ ]. Wendet man also  $\Delta C_{\text{dis}}$ , die aus vorindustriell geprägten Werten nach Methode I abgeleitet sind, auf aktuelle Isopyknenintervalle an, überschätzt man die  $p\text{CO}_2$ -Differenz im angegebenen Beispiel um über 50%. Eine entsprechende Anpassung der Werte zur Beseitigung dieses Effektes wird von Gruber und Autoren (Gruber, 1998; Gruber et al., 1996) nicht in Erwägung gezogen. – Es ist unklar, warum Gruber und Autoren (Gruber, 1998; Gruber et al., 1996) den Unterschied konstanter  $\text{CO}_2$ -Disequilibriumszustände von  $C_T$  und  $p\text{CO}_2$  außer acht lassen, selbst wenn angeführt werden kann, dass die dort verwendeten Datensätze aus den 80er Jahren stammen und somit atmosphärische  $p\text{CO}_2$ -Differenzen vorindustriell/aktuell von ‚nur‘ 60-70  $\mu\text{atm}$  zu berücksichtigen sind. Die dort dargestellte Inkonsistenz ist damit etwas geringer einzustufen.

Das Kernproblem, die Nichtbeachtung eines sich mit einem  $p\text{CO}_2$ -Anstieg ändernden Pufferfaktors, wird sich in der Zukunft gerade für den im Sinne der Datierung jungen Teil des Datensatzes immer mehr verstärken. Eine eindeutige Festlegung auf konstante Disäquilibriumszustände in  $C_T$  oder  $p\text{CO}_2$  ist daher notwendig. Konstante Disäquilibriumszustände in  $C_T$  bedürfen dabei einer einsichtigen Begründung, da die physikalisch-chemischen Gesetze gegen eine solche Annahme sprechen (vgl. zuvor angeführtes Beispiel). Streng genommen ist aus thermodynamischer Sicht auch nicht davon auszugehen, dass der  $\Delta p\text{CO}_2$  von vorindustrieller Zeit zu heute gleich bleibt. Grundlage dieser Überlegungen sind die in 2.2 erläuterten Gesetzmäßigkeiten und Größenordnungen zur Abschätzung des Nettoflusses von  $\text{CO}_2$ . – Für die Annahme gleichbleibender Äquilibrierungszeiten, klimatologischer Gegebenheiten usw. ist die Größe der  $\text{CO}_2$ -Flüsse alleine von den  $\Delta p\text{CO}_2$  zwischen Atmosphäre/Ozean abhängig. Für den in Abb. 38 dargestellten Fall der thermohalinen Zirkulation mit einem  $\Delta T$  von 20 K ergibt sich beim Übergang von Warm- zu Kaltwassersphäre bei immer gleichem  $p\text{CO}_2$ -Disequilibriumszustand eine um 17.6  $\mu\text{mol/kg}$  niedrigere  $\text{CO}_2$ -Aufnahme bei durchschnittlichem Oberflächen-

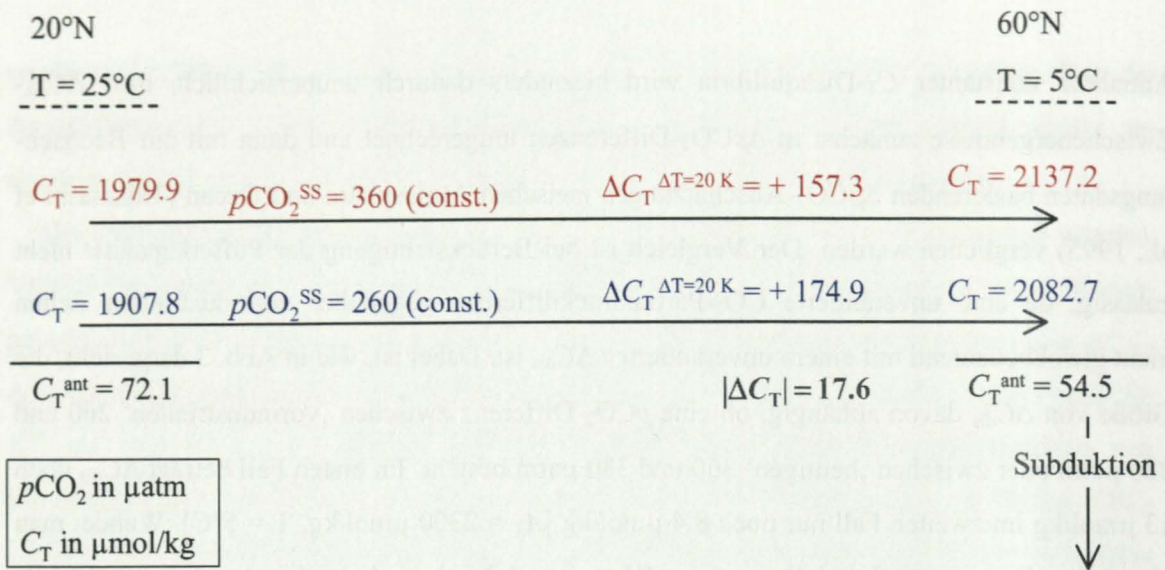


Abb. 38: Schema der Löslichkeitspumpe für eine thermohaline Zirkulationszelle im Nordatlantik. Bei Annahme konstanter Oberflächen- $p\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2^{\text{ss}}$ ) [ $A_T = 2300 \mu\text{mol/kg}$ ] wird der durch Temperaturabnahme notwendige Stofffluss aus der Atmosphäre für höhere  $p\text{CO}_2$  geringer. (Der Werte von 17.6 ist die Differenz der  $C_T^{\text{ant}}$ - und  $\Delta C_T$ -Werte.)

$p\text{CO}_2$  von 360 gegenüber 260  $\mu\text{atm}$ . Da der Stoffmengen durchtritt, nur vom  $\Delta p\text{CO}_2$  abhängig ist, zeigt sich ein System, welches sich mit zunehmendem  $p\text{CO}_2$  tendenziell immer schneller in Richtung Äquilibrium einstellt.

Die allmähliche Abnahme des  $\Delta p\text{CO}_2$  Atmosphäre/Ozean wird bei der Annahme einer über die Zeit gleichbleibenden quantitativen biologischen Produktion weitergehend unterstützt. Mit abnehmender Pufferkapazität werden biologisch induzierte  $\Delta p\text{CO}_2$ -Differenzen größer, so dass höhere Nettoflüsse dann zu schnelleren Einstellungen in Richtung Gleichgewichtszustand führen.

## 6.4 Vergleichende Betrachtung der Rückrechnungsverfahren

### 6.4.1 Übereinstimmungen

Die vorgestellten Rückrechnungsverfahren nach CMP, mCMP und GSS gehen übereinstimmend von der Annahme aus, dass für jede Wasserprobe unterhalb der durchmischten Deckschicht Remineralisierungs- und Kalklösungsprozesse nach stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten erfasst werden können. Werden die Verfahren nur zur Bestimmung anthropogener  $\text{CO}_2$ -Signale angewandt, bilden unveränderte winterliche Sauerstoffsättigungsgrade in Gebieten der



Konvektion und gleichbleibende Alkalinitätscharakteristika des Oberflächenwassers die gemeinsamen Prämissen der Bestimmungen.

#### 6.4.2 Divergente Referenzwerte

Ein bedeutender Unterschied der Rückrechnungsverfahren liegt in der Wahl und Ableitung der Referenzwerte  $C_T^{0(\text{ref})}$  [mCMP],  $nC_T^{0(\text{DW})}$  [CMP] und  $\Delta C_{\text{dis}}$  [GSS]. Damit zusammen hängen direkt die Annahmen zu den  $p\text{CO}_2$ -Disequilibriumszuständen:

Das in dieser Arbeit vorgestellte modifizierte Verfahren nach CMP legt einen unkontaminierten Tiefenwasserreferenzwert zu Grunde und passt diesen Referenzwert über die potenzielle Temperatur und den Salzgehalt als vorindustriellen Referenzwert für die ganze Wassersäule an. Die Anpassungsfunktion basiert auf der nicht-normalisierten  $A_T^0$ -Funktion und einer konstanten vorindustriellen  $p\text{CO}_2$ -Untersättigung für die ganze Wassersäule. Die verwendete  $p\text{CO}_2$ -Untersättigung basiert sehr grob und universal auf aktuellen Beobachtungsdaten.

Das Verfahren von CMP legt in seiner heutigen Form einen unkontaminierten Tiefenwasserreferenzwert zu Grunde und passt diesen (normalisierten) Referenzwert über die potenzielle Temperatur für die ganze Wassersäule an. Anders als für das modifizierte Verfahren wird die Anpassungsfunktion für  $nC_T^{0, \text{ref}}$  aus Beobachtungsdaten der aktuellen durchmischten Deckschicht abgeleitet. Das Verfahren vernachlässigt damit Änderungen des  $\text{CO}_2$ -Löslichkeitsverhaltens mit geänderten  $p\text{CO}_2$ -Verhältnissen, und führt effektiv zu zunehmenden  $p\text{CO}_2$ -Disequilibria mit zunehmender Temperatur. Letzteres resultiert aus einer Unterschätzung der Temperaturkorrelation (vgl. Abb. 4).

Für das Verfahren von GSS ist der Referenzwert in den universalberechenbaren Wert  $C_{T, \text{eq}}$  (280) und die gleichbleibenden  $C_T$ -(Dis)-Äquilibria für verschiedene Isopyknenschichten aufzuteilen. Durch die explizite Festlegung auf konstante  $C_T$ -(Dis)-Äquilibria einer Schicht, nehmen die  $p\text{CO}_2$ -Disequilibria entlang einer Isopyknenschicht mit abnehmendem Alter zu. Dieses ist bedingt durch die Abnahme der Pufferkapazität mit zunehmendem  $p\text{CO}_2$  (vgl. Abb.3).

Die Einführung eines  $C_{T, \text{eq}}(280)$ -Wertes bei der Methode nach GSS ist stärker an die Eigenschaften der Probe angeglichen und ist daher den Methoden nach CMP klar überlegen. Den unterschiedlichen vorgeprägten  $C_T$ - und  $A_T$ -Charakteristika wird damit sehr viel besser Rechnung getragen. Dennoch kann der  $C_{T, \text{eq}}(280)$ -Referenzwert nicht besser sein, als es durch die  $A_T^0$ -Funktion und die Gleichgewichtskonstanten zugelassen wird, so dass zur Zeit Fehler im Bereich von  $\pm 9 \mu\text{mol/kg}$  (Gruber et al., 1996) nicht unrealistisch erscheinen. In diesem Zusammenhang ist es fraglich, ob ein auf Messdaten beruhender Referenzwert des Tiefenwassers



eine vergleichsweise schlechtere Annäherung darstellt. Die Ergebnisse der  $C_T^{\text{ant}}$  und  $nC_T^{\text{ant}}$ -Berechnung (6.3.3.1) legen dieses nicht zwingend nahe.

Die Grubersche Differenzierung bei den (Dis-)Äquilibriumszuständen erscheint ebenfalls besser geeignet, um verschiedene (Un-)Gleichgewichtszustände einzelner Zwischen- und Tiefenwasserbildungsregionen widerzuspiegeln. Allerdings ist, wie unter 6.3.3.2 erläutert, die thermodynamische Vorstellung eines konstanten  $C_T$ -(Dis-)Äquilibrium fraglich. Gruber et al. (1996) versuchen die Gleichgewichtsannahme weniger mit theoretischen Überlegungen zu untermauern, als mit  $\Delta p\text{CO}_2$ -Abschätzungen aus Beobachtungsdaten von Takahashi et al. (1995) zu verifizieren. Leider achten Gruber et al. (1996) bei der Bestimmung der Disäquilibria nicht auf konsequente Verwendung von nur einem Satz von Dissoziationskonstanten. Die eingehenden  $C_T$ -Messwerte aus dem TTO-Datensatz sind aus  $A_T$  und  $p\text{CO}_2$  mit den Konstanten von Mehrbach et al. (1973) berechnet, die Gleichgewichts- $C_T$  werden mit den Konstanten nach Goyet und Poisson (1993) bestimmt. Die Disäquilibria werden auf Grund dessen mit steigender Temperatur in der Größenordnung von  $\sim 4 \mu\text{mol/kg}$  (bei  $5^\circ\text{C}$ ) bis  $\sim 17 \mu\text{mol/kg}$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ) überschätzt [ $A_T$  (const.) =  $2300 \mu\text{mol/kg}$ ]. Von einer Verifikation der  $C_T$ -Gleichgewichtshypothese kann daher kaum gesprochen werden. - Es ist im Gegenteil sogar so, dass nach den Untersuchungen von Takahashi et al. (1997) einheitliche zeitliche Trends der  $C_T$ - und  $p\text{CO}_2$ -Disäquilibria für alle Tiefen- und Zwischenwasserbildungsgebiete unrealistisch erscheinen. Über einen Zeitraum von 1960-1995 geht Takahashi (1997) von teilweise unveränderten  $\Delta p\text{CO}_2$  [vgl. auch Inoue et al. (1995); Winn (1999)], von teilweise aber auch mit dem halben bzw. vollen atmosphärischen  $p\text{CO}_2$ -Anstieg zunehmenden  $\Delta p\text{CO}_2$ -Werten aus.

Die Rückrechnungsverfahren nach CMP verschieben die Frage nach der zeitlichen Entwicklung der Disäquilibria insofern, als in den berechneten  $C_T^{0, \text{hist}}$  die effektiven Disäquilibria vollständig erfasst sind und erst bei den vorindustriellen Referenzwerten die Annahmen zu den Gleichgewichtszuständen voll zum Tragen kommen. Naturgemäß wird es auch in Zukunft nicht möglich sein, mit absoluter Sicherheit Aussagen über einen Oberflächen- $p\text{CO}_2$  eines vorindustriellen Ozeans zu treffen. Dennoch lassen sich beispielsweise aus einer bilanzierenden Betrachtung (Heimann und Keeling, 1986) ein vorindustrieller interhemisphärischer  $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ -Gradient mit ansteigenden Werten von Nord nach Süd ableiten. Hieraus ergeben sich abweichend von den heutigen Beobachtung extreme  $\Delta p\text{CO}_2$ -Untersättigungen von  $\sim 120 \mu\text{atm}$  für das NADW und zu vernachlässigende  $\Delta p\text{CO}_2$  des südlichen Ozeans (Broecker und Peng, 1992). Wenngleich solche Rekonstruktionen nicht nur auf Grund des verwendeten Datenmaterials mit Vorsicht zu betrachten sind, widersprechen sie doch der Annahme von nur



einem Disäquilibriumszustand für die ganze Wassersäule, wie es bei dem in dieser Arbeit angewandten mCMP-Ansatz angenommen wird. Ein mit höherer Temperatur zunehmendes Disäquilibrium bei der Anwendung des unmodifizierten CMP-Ansatzes erscheint auch im Hinblick auf die Rekonstruktionen nur beim Übergang von VFZW zum tieferen NADW sinnvoll. In anderen Fällen lassen nach Takahashi (1997) höhere Temperaturen einer Wassermasse eher geringere  $\Delta p\text{CO}_2$  vermuten. Die Größe der  $\Delta p\text{CO}_2$ -Zunahme mit einer Temperaturerhöhung ist nicht eindeutig, da es sich um normalisierte Zusammenhänge handelt (vgl. 0).

### 6.4.3 Auswirkungen der Normalisierungen bei der Methode nach CMP

Nach den Untersuchungen in 4.1 ist mit dem modifizierten CMP-Ansatz von einer Normalisierung der Eingangswerte  $A_T^{\text{meas}}$  und  $C_T^{\text{meas}}$  abgesehen worden (vgl. Abb. 16 und Abb. 17). Der modifizierte Ansatz setzt außerdem eine Anpassung des Tiefenwasserreferenzwertes auf Basis eines vorindustriellen  $p\text{CO}_2$ -Niveaus an. Der Residuenvergleich von mCMP und CMP unter 6.3.2.2 beinhaltet entsprechend beide Änderungen. Für eine quantitative Interpretation der Abweichungen anthropogener  $\text{CO}_2$ , berechnet nach mCMP und CMP, ist es sinnvoll, allein den

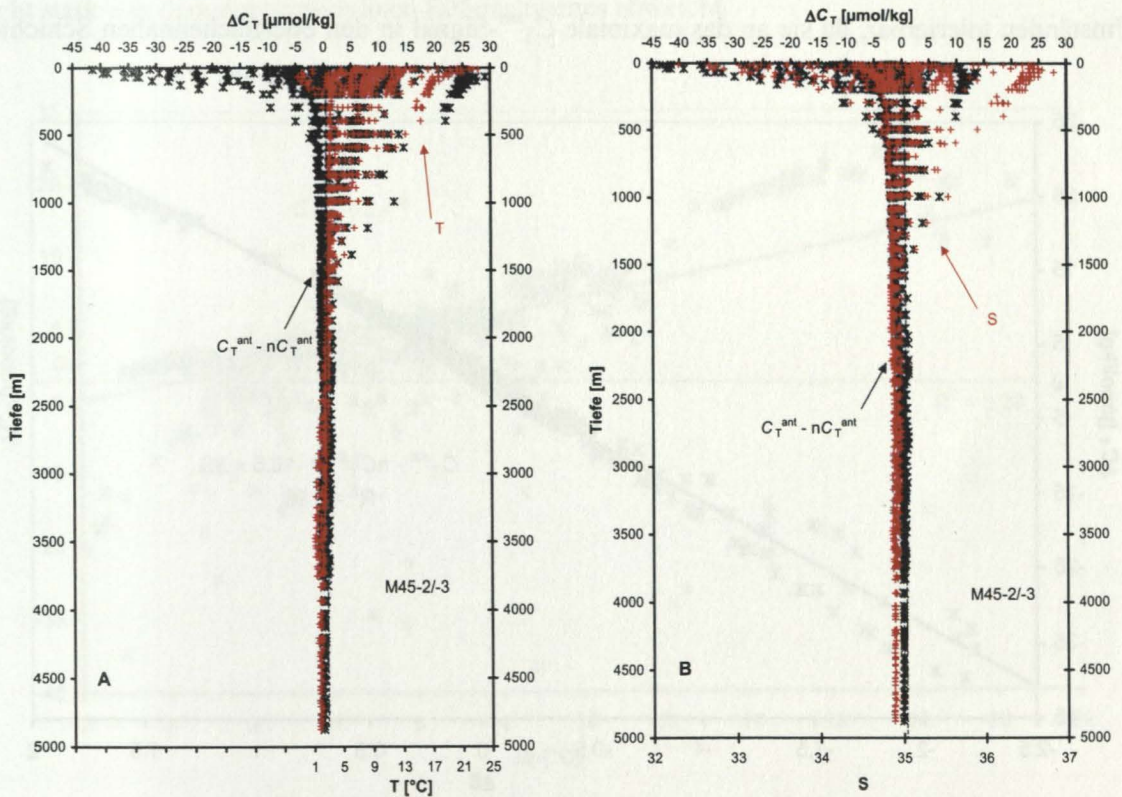


Abb. 39: Darstellung der Residuen ( $= C_T^{\text{ant}} - nC_T^{\text{ant}}$ ) sowie potenzieller Temperatur (A) bzw. Salzgehalt (B) in Tiefenprofilen für den M45-2/-3-Datensatz [vgl. Text].

Effekt der Normalisierung abzuschätzen, wie in 6.4.4 weiter ausgeführt wird. Abweichend von dem mCMP-Ansatz in 6.3.2 wurde der Ansatz daher noch einmal so durchgeführt, dass die Anpassung des Tiefenwasserreferenzwertes für aktuelle  $p\text{CO}_2$ -Niveau vorgenommen wurde. Dazu wurden die empirischen  $\theta$ -, S-Koeffizienten der  $C_T^{0, \text{act}}$ -Funktion 7 in Tab. 9 hinzugezogen. Die Berechnung der  $C_T^{\text{ant}}$ -Werte erfolgt mit der Gl. 19' und Gl. 31':

$$\text{Gl. 31'} \quad C_T^{\text{ant}} = C_T^{0, \text{hist}} - C_T^{0, \text{ref}}|_{\theta, S = \text{const}} - 40.98 (S^{\text{mes}} - S^{\text{ref}}) + 7.75 (\theta^{\text{mes}} - \theta^{\text{ref}}).$$

Die aus diesem Ansatz folgenden  $C_T^{\text{ant}}$ -Residuen von modifizierter und unmodifizierter Methode sind in Abb. 39 und Abb. 40 bei gleichzeitiger Abbildung der potenziellen Temperatur und des Salzgehaltes dargestellt. Die dargestellten Residuen sind als Fehler allein durch die Normalisierung aufzufassen. Bis etwa 1000 m sind die Abweichungen beider Ansätze bis auf wenige Ausnahmen bei Abweichungen von etwa  $\pm 2 \mu\text{mol/kg}$  sehr gering. Oberhalb von etwa 1000 m zeigen sich mit abnehmender Tiefe zunehmende Fehler; beginnend mit maximalen Abweichungen von  $+10 \mu\text{mol/kg}$  und einer Steigerungen des Fehlers auf bis zu  $-45$  bzw.  $+30 \mu\text{mol/kg}$  in der durchmischten Deckschicht. Fehler in dieser Größenordnung sind unter keinen Umständen tolerierbar, da sie an das maximale  $C_T^{\text{ant}}$ -Signal in den oberflächennahen Schichten

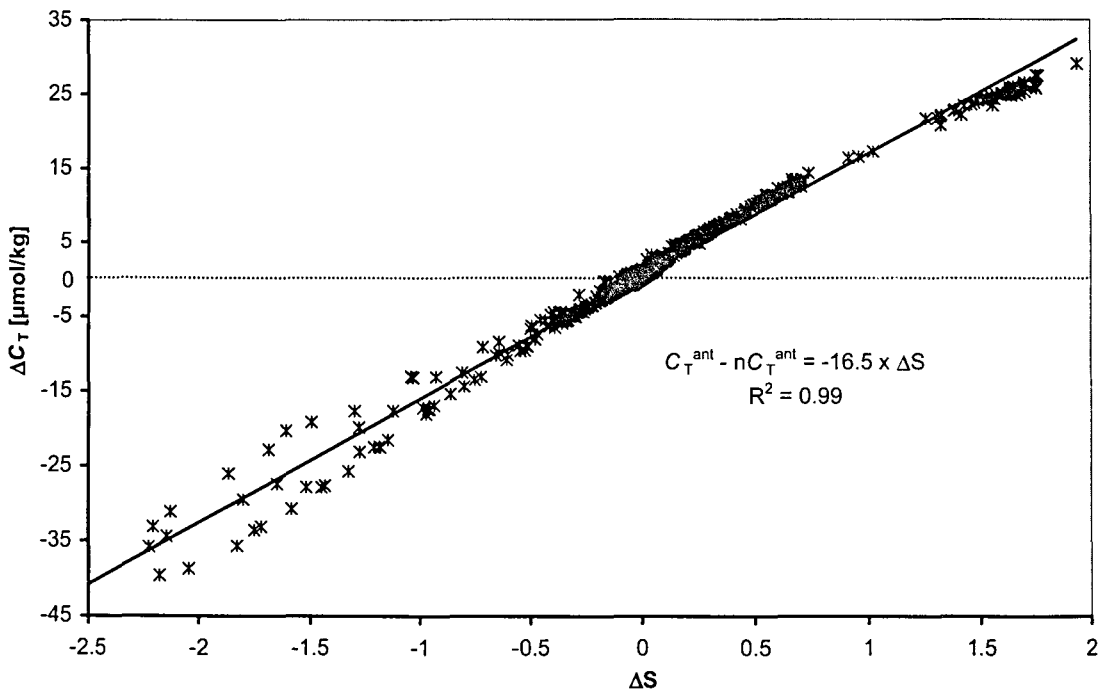


Abb. 40: Darstellung der  $C_T$ -Residuen ( $= C_T^{\text{ant}} - nC_T^{\text{ant}}$ ) in Abhängigkeit von der Salzgehaltsdifferenz ( $= S^{\text{meas}} - S^{\text{ref}}$ ) für den M45-2/-3-Datensatz [vgl. Text].

heranreichen können. Auf der anderen Seite ist natürlich zu bedenken, dass die Aussagefähigkeit der vorgestellten Rückrechnungsverfahren in der durchmischten Deckschicht ohnehin gering ist. Zumindest während Algenblütensituationen findet eine Entkoppelung von AOU- und  $C_T$ -Zunahme statt, so dass das *Redfield-Ketchum-Richards-Modell* hier nicht mehr gilt. Die eigentliche Problematik der Normalisierung beginnt mit anderen Worten erst unter etwa 200 m.

Die in Richtung abnehmender Tiefe zunehmende Streuung der ‚Normalisierungsfehler‘ ist in Abb. 39 an die zunehmende Variabilität der potenziellen Temperatur und den Salzgehalt geknüpft. Die Korrelation der beschriebenen Residuen mit der Salzgehaltsdifferenz zum Referenzwert 'Tiefenwasser' ( $S = 34.915$ ) in Abb. 40 zeigt schließlich eindeutig einen salzgehaltsabhängigen Fehler von  $1.65 \mu\text{mol/kg}$  pro 0.1 Salzgehaltseinheiten. Eine entsprechende Korrelation für die potenzielle Temperatur in Abb. 41 zeigt keine eindeutige Beziehung zwischen den Residuen und der Temperaturdifferenz zum Referenzwert. Eine Beziehung ist hier nur insoweit zu finden, als Temperatur und Salzgehalt miteinander korreliert sind. Es lässt sich zu dem Komplex der Normalisierung abschließend festhalten, dass der hieraus resultierende Fehler im  $nC_T^{\text{ant}}$  solange gering bleibt, wie der Salzgehalt der verwendeten Daten nicht stark von dem des verwendeten Referenzwertes abweicht.

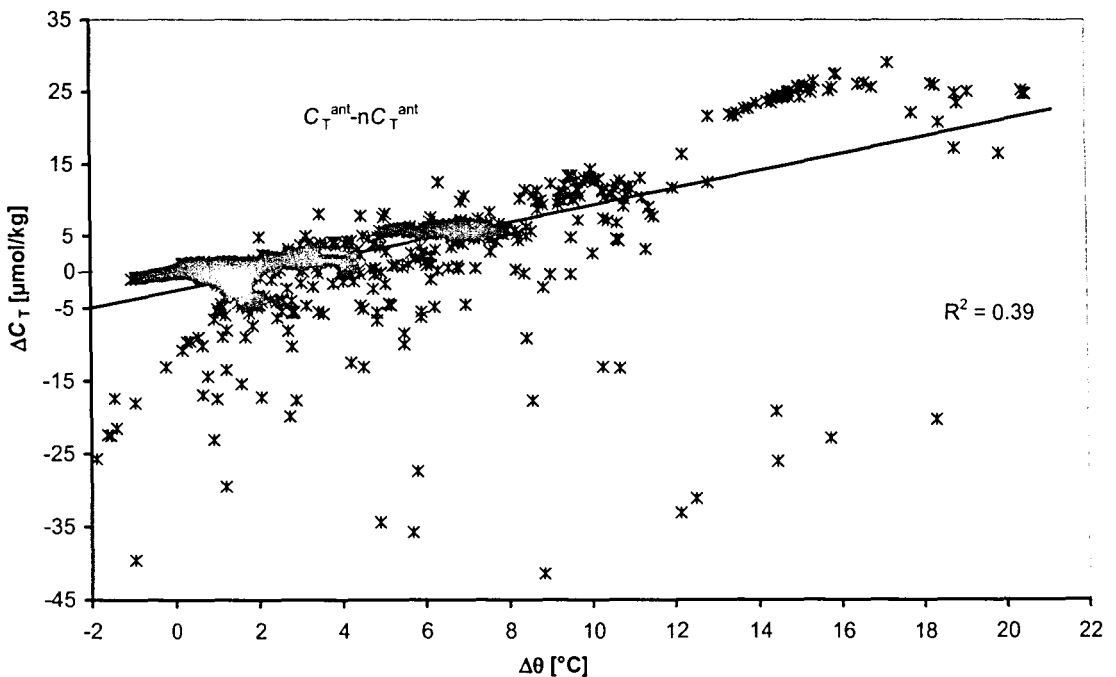


Abb. 41: Darstellung der Residuen ( $= C_T^{\text{ant}} - nC_T^{\text{ant}}$ ) in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz ( $= \theta^{\text{meas}} - \theta^{\text{ref}}$ ) für den M45-2/-3-Datensatz [vgl. Text].



#### 6.4.4 Anthropogene CO<sub>2</sub> auf einem Zonalschnitt

Für die vorgestellten Rückrechnungsverfahren sind auf dem in Abb. 23 dargestellten quasi-Zonalschnitt durch das östliche Becken aus 15 hydrographischen Stationen der Expedition M45 anhand von 268 Proben die Verteilungsmuster des anthropogenen CO<sub>2</sub> berechnet worden (Abb. 42). Der Vergleich der Abb. 42 A und B zeigt unterhalb der 45 µmol/kg Isolinie nahezu keine Unterscheidung zwischen dem modifizierten und dem unmodifizierten Ansatz nach CMP. Die gute Übereinstimmung ist nicht unerwartet, da sich die im allgemeinen geringen Abweichungen der beiden Berechnungsverfahren vor allen Dingen damit erklären lassen, dass sich die Temperatur- und Salzgehaltscharakteristika im Vergleich mit den Tiefenwasserreferenzwerten nur sehr langsam mit abnehmender Tiefe ändern. Der Fehler durch die Normalisierung und auch der Fehler durch eine aktuelle, 'ungenügende' Temperaturanpassung des vorindustriellen  $C_T$ -Referenzwertes aus aktuellen  $C_T$ -Oberflächenmessungen wird dadurch sehr gering gehalten. Oberhalb der 45 µmol/kg Isolinie zeichnet sich in westliche Richtung erst bei genauer Hinsicht ein leicht erhöhtes anthropogenes Signal für das unmodifizierte Verfahren ab. Im östlichen Segment sind keine Abweichungen zu beobachten. Dies steht der oberflächennahen Hydrographie zunächst entgegen, da in diesem Teil des Zonalschnittes der tiefgreifende nordatlantische Strom (NAC) liegt und auch der Beitrag von mediterranem Zwischenwassers (MIW) nicht zu vernachlässigen ist. NAC und MIW zeigen hier die höchsten Temperatur- und Salzgehaltsabweichungen im Vergleich zu den Tiefenwasserreferenzwerten ( $\Delta\theta = \sim 12$  K,  $\Delta S = \sim 0.7$ ). Es sind folglich große Abweichungen bei den  $C_T$ -Referenzwertanpassungen zu erwarten. Dass trotz der Variabilität in  $\theta$  und  $S$  keine merklichen Unterschiede im anthropogenen CO<sub>2</sub> zu beobachten sind, liegt an einer fast vollständigen Fehlerkompensation durch die vorliegenden Temperatur-/Salzgehaltsdifferenzen. Für den CMP-Ansatz führen +1 K Temperaturänderung über die 'falsche' Referenzwertanpassung zu einem um  $\sim +0.9$  µmol/kg erhöhten  $nC_T^{\text{ant}}$ -Wert (vgl. Abb. 4); dagegen führen Salzgehaltsänderungen von +0.06 zu einer Verringerung in  $nC_T^{\text{ant}}$  um  $\sim -1$  µmol/kg (0). Für das westliche Oberflächensegment findet keine solche Fehlerkompensation statt, die Salzgehaltsdifferenz zum Tiefenwasser ist nahe an null, die Temperaturdifferenz ist aber bei 6-7°C.



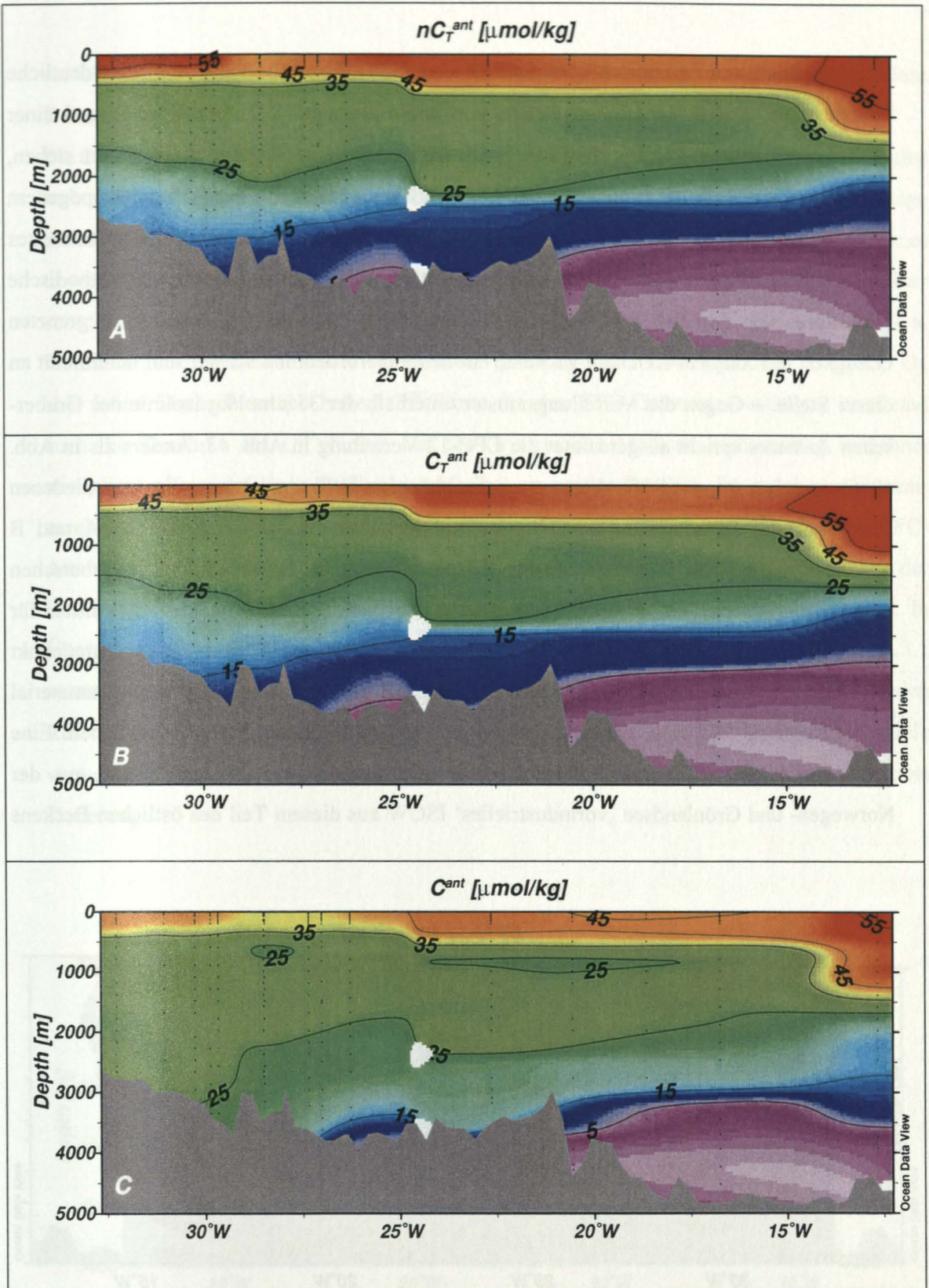


Abb. 42: Anthropogene CO<sub>2</sub> auf einem quasi-Zonalschnitt durch das östliche nordatlantische Becken [s. Abb. 23]. Die Berechnung für die drei Muster erfolgt nach CMP (A), mCMP (B) und nach GSS (C).



Der Vergleich der Ergebnisse nach mCMP und GSS (Abb. 42 B und C) zeigt deutliche Unterschiede in den Verteilungsmustern von anthropogenem  $\text{CO}_2$ . Im Vordergrund einer kritischen Diskussion können nicht so sehr die Unterschiede in den oberen 300-400 m stehen, sondern vielmehr die ab etwa  $17^\circ\text{W}$  weitgehend homogene Verteilung von anthropogenem  $\text{CO}_2$  zwischen 500 und 2500 m und der relativ steile Abfall auf unkontaminiertes Tiefenwasser bei Anwendung der Methode nach GSS. Eine andere als methodische Bewertung der Ergebnisse der oberen Wasserschicht fällt wegen der dort begrenzten Gültigkeit des *Redfield-Ketchum-Richards-Modell* außerordentlich schwer und unterbleibt an dieser Stelle. – Gegen das Verteilungsmuster unterhalb der  $35 \mu\text{mol/kg}$  Isolinie des Gruberschen Ansatzes spricht ausgerechnet die CFC-12 Verteilung in Abb. 43. Anders als in Abb. 42 C zu sehen ist, sind hier konzentrationsabhängige Differenzierungen in verschiedenen Wasserkörpern zu erkennen, die sehr gut mit den Chen-Ansätzen in Abb. 42 A und B übereinstimmen. Am stärksten gegen die hier gezeigten Ergebnisse des Gruberschen Ansatzes spricht die zeitliche Entwicklung des  $C^{\text{ant}}$ -Signals. Gruber et al. (1996) ermitteln für den Atlantik südlich von  $60^\circ\text{N}$  für die 80er Jahre unterhalb von 2200 m keinen Datenpunkt mit mehr als  $5 \mu\text{mol/kg } C^{\text{ant}}$ . Keine 20 Jahre später ergeben sich aus dem Datenmaterial dieser Arbeit  $C^{\text{ant}}$ -Signale, die bei 3000 m noch bis zu  $25 \mu\text{mol/kg}$  betragen können. Eine solche Zunahme wäre nur zu erklären, wenn entsprechend viel junges ISOW aus der Norwegen- und Grönlandsee ‚vorindustrielles‘ ISOW aus diesem Teil des östlichen Beckens

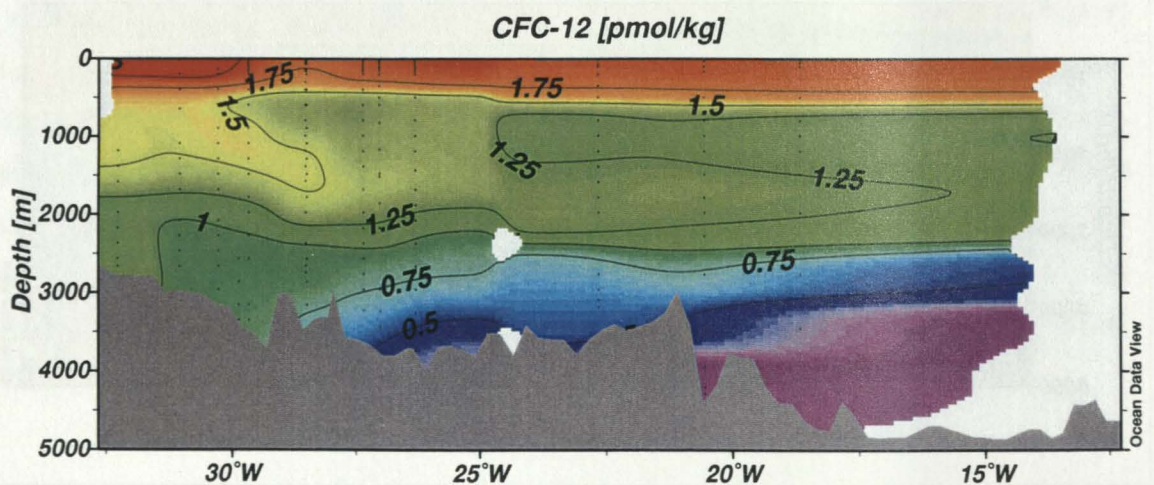


Abb. 43: CFC-12-Verteilung auf dem quasi-Zonalschnitt durch das östliche Becken [s. Abb. 23].



verdrängt hätte. Eine solche gravierende Änderung ergibt sich aus den ozeanographischen Daten nicht.

Die Problematik der  $C^{\text{ant}}$ -Berechnung nach dem Gruberschen Ansatz ist nach Abb. 44 höchst wahrscheinlich auf die Unvollkommenheit der Datierungsmethode zurückzuführen. Die Lage der 34-Jahre Isolinie auf knapp 4000 m verdeutlicht: Mit der groben Annahme eines unverändert zirkulierenden Ozeans sollte die Isolinie '34 Jahre' auch für 1981 anwendbar sein. Berechnet man für 1981 ( $1947 + 34$ ) und 1999 ( $1965 + 34$ ) das  $C^{\text{ant}}$ -Signal auf der o. a. Isolinie ergeben sich Werte von  $\sim 17$  bzw.  $\sim 23 \mu\text{mol/kg}$  [ $A_T = 2300 \mu\text{mol/kg}$ ,  $T = 4^\circ\text{C}$ ]. Da aber keine Methode solche hohen  $C^{\text{ant}}$ -Werte für den TTO-Datensatz bestätigen kann und auch die Zunahme des  $C^{\text{ant}}$ -Wertes mit der Gruberschen Methode nicht richtig berechnet wird, liegt offensichtlich in der Datierung selbst ein großes Problem. Im gegebenen Zusammenhang scheint es so, dass die jüngsten Evaluationen der Datierungsmethoden mit CFC-Alterstracern (Doney et al., 1997; Sonnerup, in press) die die Gültigkeit und Schwächen der Datierungsverfahren herausstellen, immer noch zu unkritisch durchgeführt worden sind. In Übereinstimmung mit den Überlegungen zum Muster einer  $C_{(\text{T})}^{\text{ant}}$ -Einmischung unter 6.3.3.1 entsteht der Eindruck, dass die Anwendung der mCMP-Methode, der zur Folge über den Referenzwert 'Tiefenwasser' ( $C_T^{0, \text{ref}}|_{\theta, S}(\text{ref})$ ) nur ein  $\Delta p\text{CO}_2$  für die ganze Wassersäule verwendet wird, weniger problembehaftet ist als Rückrechnung auf Oberflächen  $p\text{CO}_2$  mittels Datierung.

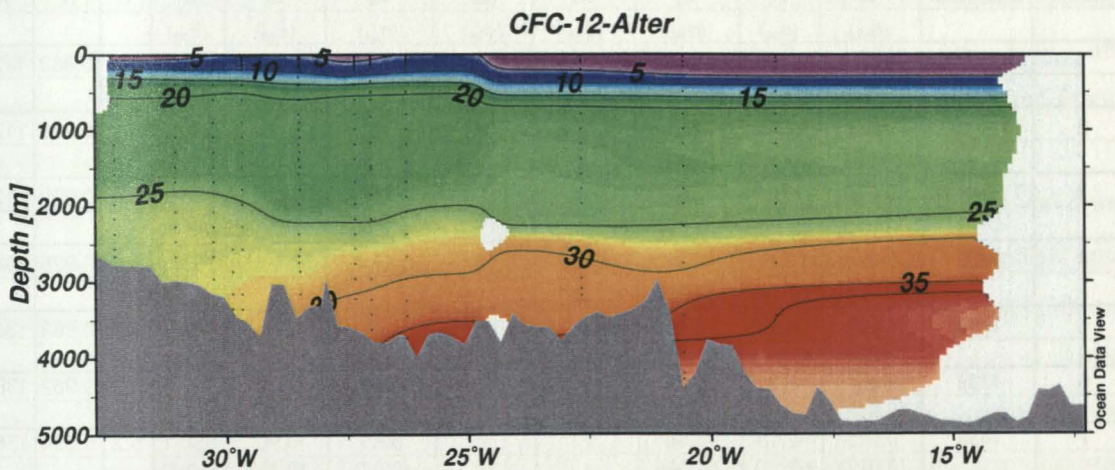


Abb. 44: Verteilung des CFC-12-Alters [a] auf dem quasi-Zonalschnitt durch das östliche Becken [s. Abb. 23].

6.5 Berechnung von anthropogenem CO<sub>2</sub> anhand zeitlicher Analysen

6.5.1 Anwendung der MLR im Nordatlantik

Zur Abschätzung zeitlicher Änderungen im C<sub>T</sub>-Gehalt werden der TTO-NAS-, der M39- und der M45-Datensatz herangezogen. Dazu werden nach 4.5, für die ersten beiden Datensätze getrennt, multiple lineare Regressionen (MLR) auf C<sub>T</sub> berechnet. Auf Grund seiner geringen Größe und der wenig repräsentativen Beprobung im westlichen Becken lässt sich der M45-Datensatz allein nicht zur Ableitung valider Regressionsfunktionen verwenden. Er ist aber wegen der zeitlichen Nähe hervorragend dazu geeignet, die Ableitungen aus M39 zu verifizieren. Auf der anderen Seite ist er wegen des zeitlichen Abstandes gut geeignet, zeitliche Entwicklungen des C<sub>T</sub>-Gehaltes mit den Ableitungen aus dem TTO-NAS-Datensatz abzuschätzen.

Die Ergebnisse der MLR sind in Tab. 12 festgehalten. Die einzelnen Parametrisierungen der sieben angeführten Fälle sind bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % im *F*- und im *t*-Test signifikant. Als - aus empirischer Sicht - unumgängliche unabhängige Parametrisierungen einer solchen Regressionsanalyse erweisen sich für den Bereich des Nordatlantiks potenzielle Temperatur, Alkalinität und Silikatgehalt. Wie bei den unter 6.3 angeführten Rückrechnungsverfahren müssen die unabhängigen Parameter zur (Vor-)Auswahl in einem logisch sinnvollen

$y_i$		$x_{1,i}$	$x_{2,i}$	$x_{3,i}$	$x_{4,i}$	$x_{4,i}$	$x_{4,i}$	$x_{5,i}$	$y_i = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_{ij} + d_i$			
C <sub>T</sub>		A <sub>T</sub>	θ	Si	PO <sub>4</sub>	AOU	NO <sub>3</sub>	CFC-11				
[μmol/kg]		[μmol/kg]	[°C]	[μmol/kg]	[μmol/kg]	[μmol/kg]	[μmol/kg]	[pmol/kg]				
lfd. Nr.	Datensatz	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>	b <sub>0</sub>	σ	R <sup>2</sup>	n
		(σ <sub>b1</sub> )	(σ <sub>b2</sub> )	(σ <sub>b3</sub> )	(σ <sub>b4</sub> )	(σ <sub>b4</sub> )	(σ <sub>b4</sub> )	(σ <sub>b5</sub> )	(σ <sub>b0</sub> )			
1	TTO-NAS	0.655	-3.06	-0.73	97.05	-	-	-	549.8	4.7	0.983	1125
		(0.008)	(0.07)	(0.04)	(0.94)				(19.0)			
2	TTO-NAS	0.828	-7.11	-1.11	-	0.74	-	-	242.0	9.7	0.928	1125
		(0.016)	(0.12)	(0.09)		(0.02)			(36.9)			
3	TTO-NAS	0.613	-3.85	-0.52	-	-	5.05	-	670.2	5.1	0.980	1125
		(0.010)	(0.08)	(0.05)			(0.06)		(23.6)			
4	M39	0.674	-3.27	-0.78	80.16	-	-	-	535.3	6.6	0.925	1366
		(0.021)	(0.14)	(0.05)	(1.28)				(46.4)			
5	M39	0.606	-6.24	-0.91	-	0.62	-	-	763.7	8.9	0.863	1366
		(0.028)	(0.17)	(0.08)		(0.02)			(63.8)			
6	M39	0.484	-2.24	-0.39	-	-	5.56	-	963.3	5.2	0.952	1366
		(0.017)	(0.12)	(0.04)			(0.07)		(37.8)			
7	M39	0.515	-2.18	-0.30	-	-	5.60	0.90	887.1	5.2	0.954	1366
		(0.017)	(0.11)	(0.04)			(0.07)	(0.15)	(39.4)			

Tab. 12: Ergebnisse der MLR auf C<sub>T</sub> für den TTO-NAS-Datensatz zwischen 15-65.1°N und 12-60°W und für den M39-Datensatz zwischen 42-65.1°N und 10-60°W.

Zusammenhang mit  $C_T$  stehen. Eindeutige, z. B. stöchiometrische oder thermodynamische Beziehungen sind jedoch bei den hier dargestellten Ergebnissen und abweichend von früheren Arbeiten (Slansky et al., 1997; Wallace, 1995) nicht zu erwarten. Aus mathematischer Sicht, verwenden bis dato angewandte Regressionsanalysen unabhängige Parameter, die nicht orthogonal zueinander stehen und denen zudem Bedeutungen in mehrfacher Hinsicht, d. h. ozeanographisch, physikalisch-chemisch und chemisch, zukommen. Eine eindimensionale Charakterisierung kann also nur teilweise greifen. Daher sind auch die folgenden Aussagen zu den verwendeten unabhängigen Parametern in Tab. 12 vom Mathematischen her entsprechend 'variabel gewichtet' zu betrachten. Für ein anschauliches Verständnis zu den einzelnen Parametern wird an dieser Stelle auf die Übersichtsgraphiken der M45-Expedition unter 6.2 verwiesen.

Die unbedingte Einbeziehung der potenziellen Temperatur in die MLR gründet sich auf den wassermassencharakterisierenden Eigenschaften wie auf der temperaturabhängigen Löslichkeit für atmosphärisches  $\text{CO}_2$ . In Analogie dazu ist die Alkalinität zu sehen. Als in erster Näherung salzgehaltsabhängiger Parameter ist die Alkalinität eine zusätzliche Größe zur Wassermassencharakterisierung und spiegelt des Weiteren die  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität und den Effekt von Kalkhartschalenlösung in der Wassersäule wider. Die Vermischungsprozesse von mit anthropogenem  $\text{CO}_2$  kontaminierten und unkontaminierten Tiefenwasser, d.h. Ausläufern des VFZW, werden durch die Variationen der Silikatwerte repräsentiert. Für die mathematische Darstellung des  $C_T$ -Anteils aus Remineralisierung von organischem Material stehen bei Annahme des *Redfield-Ketchum-Richards-Modells* prinzipiell AOU, Phosphat und Nitrat zur Verfügung. Alle drei Parameter werden wahlweise als vierter unabhängiger Parameter einer multiplen linearen Regression hinzugezogen. Ein mit der Zeit vordringendes anthropogenes  $\text{CO}_2$ -Signal benötigt eine zeitliche Dimension in der Parametrisierung, sowohl Silikat als auch die Remineralisierungsparameter bringen diesen Faktor ein und schließen damit die logische Einheit für eine MLR ab.

Bei den Ergebnissen der MLR sind vergleichsweise geringe Standardabweichungen und hohe Regressionskoeffizienten für die Berücksichtigung der Remineralisation über Phosphat und Nitrat zu finden, die AOU scheint zunächst weniger zur Darstellung geeignet. Der Vergleich mit früheren Arbeiten (Brewer et al., 1995; Goyet et al., 1997; Ono et al., 2000; Sabine et al., 1999; Slansky et al., 1997; Wallace, 1995) zeigt im gegebenen Zusammenhang Unterschiede in der Wahl der unabhängigen Parameter (vgl. Tab. 13). In den zuletzt genannten Arbeiten sind zum einen immer AOU (oder Sauerstoff) und Salzgehalt hinzugezogen worden, und zum anderen ist die Hinzunahme von  $A_T$  nur bei Sabine et al. (1999) dokumentiert. Die Ersetzung der AOU

durch einen Nährstoff erfolgt gleichermaßen unter empirischen und theoretischen Gesichtspunkten. Der theoretische Aspekt vergleichsweise variabler Sauerstoffgehalte in den oberen Wasserschichten findet in einer linearen AOU-Repräsentation der Remineralisation keine gute Berücksichtigung. Die Ersetzung des Salzgehaltes durch  $A_T$  bietet die Möglichkeit, das - unter den Bedingungen der Vorprägung - salzgehaltsabhängige Verhalten des Parameters und den Effekt von Kalklösungsprozessen zu vereinigen.

Auffallend an Tab. 12 sind die relativ günstigeren Korrelationskoeffizienten für den TTO-NAS-Datensatz. Dieses ist insofern unerwartet, als die Datenqualität zumindest der Karbonatparameter von 1981 auf 1999 durch apparativer Weiterentwicklungen und Standardisierungen nachweislich zugenommen hat. Zudem sind  $A_T$  und  $C_T$  für die M39-Expedition direkte Messgrößen, während  $C_T$  für den TTO-NAS-Datensatz aus  $A_T$  und  $pCO_2$  abgeleitet ist, die hieraus entstehenden Inkonsistenzen sind nicht linear (Lee et al., 1998) und sollten daher zu ungünstigeren Korrelationen führen. Das nach Tab. 12 umgekehrte Verhalten hat seine Ursache wahrscheinlich in einer weiträumigeren und weniger an Randströmen orientierten Beprobung bei der TTO-NAS. Die Differenzierungen der TTO-NAS-Stationen sind dadurch sehr viel weniger durch Messungenauigkeiten geprägt, als dieses für die engmaschigere Beprobung der M39-Expedition der Fall ist. Das Verhältnis der „ $b_4$ “-Koeffizienten von Phosphat- und der AOU-Korrelation [Tab. 12, (1) u. (2) bzw. (4) u. (5)] liegt mit 129 bzw. 131 sehr konstant und nahe am *Redfield-Ketchum-Richards-Modell* und belegt eine weitgehend gleiche Aussagekraft der Parameter. Bei den Nitratkoeffizienten sind analoge Sachverhalte ableitbar, das Koeffizientenverhältnis aus der Phosphat- und Nitrat-MLR liegt hier mit 14.4 und 19.2 zwar nicht ähnlich eng beieinander, aber doch um den nach dem *Redfield-Ketchum-Richards-Modell* zu erwartenden Wert von ~16.

Eine graphische Analyse der in Tab. 12 unter (1), (2) und (3) aufgeführten MLR ist über die Residuen von beobachteten und berechneten Werten des TTO-NAS-Datensatzes, beispielhaft auch für die MLR aus dem M39-Datensatz, in den Abb. 45 und Abb. 46 dargestellt. Bei den Residuenmustern der Nitrat- und Phosphat-MLR findet man eine weitgehend symmetrische Verteilung der Werte um den Meridian, sowohl in der Wassersäule, wie gegen den unabhängigen Parameter Silikat. Zu erkennen ist eine erhöhte Variabilität der Residuen bis etwa 300 m Tiefe, die sich durch starke saisonale  $C_T$ -Schwankungen in der Deckschicht erklären lassen. Auch eine Gruppierung der Residuen in positive oder negative Richtung ist auf Grund des Silikatgehaltes in Abb. 45 nicht festzustellen, so dass, wie es ideal zu fordern ist, die Qualität der



abgeleiteten  $C_T$ -Werte für nördliche und südliche Mischungskomponenten nicht unterscheidbar erscheint.

Für die AOU-MLR ( $\Delta C_T^{AOU}$ ) sind die Residuen deutlich ungünstiger verteilt. Die AOU-MLR wird im Weiterem aber trotzdem in allen Betrachtung mit einbezogen, da die Verwendung des unabhängigen Parameters AOU bzw. Sauerstoff Grundlage aller bis dato abgeleiteten MLR ist (Brewer et al., 1995; Goyet et al., 1997; Ono et al., 2000; Sabine et al., 1999; Slansky et al., 1997; Wallace, 1995). Das Residuenmuster der AOU-MLR entspricht in etwa der durch den atmosphärischen  $CO_2$ -Eintrag zu erwartende  $C_T$ -Zunahme. Dieses ist nicht unproblematisch. Für den Fall einer chemisch und hydrographisch gleichbleibenden Situation, kann so schnell der Eindruck entstehen, dass über die Residuen eine  $C_T$ -Zunahme detektiert werden kann: Legt man dabei zweimal den TTO-NAS-Datensatz zu Grunde, so würden das neu ermittelte AOU-Residuenmuster der Abb. 46 eine Verschiebung der Tiefenwasserwerte auf null sehr nahe legen.

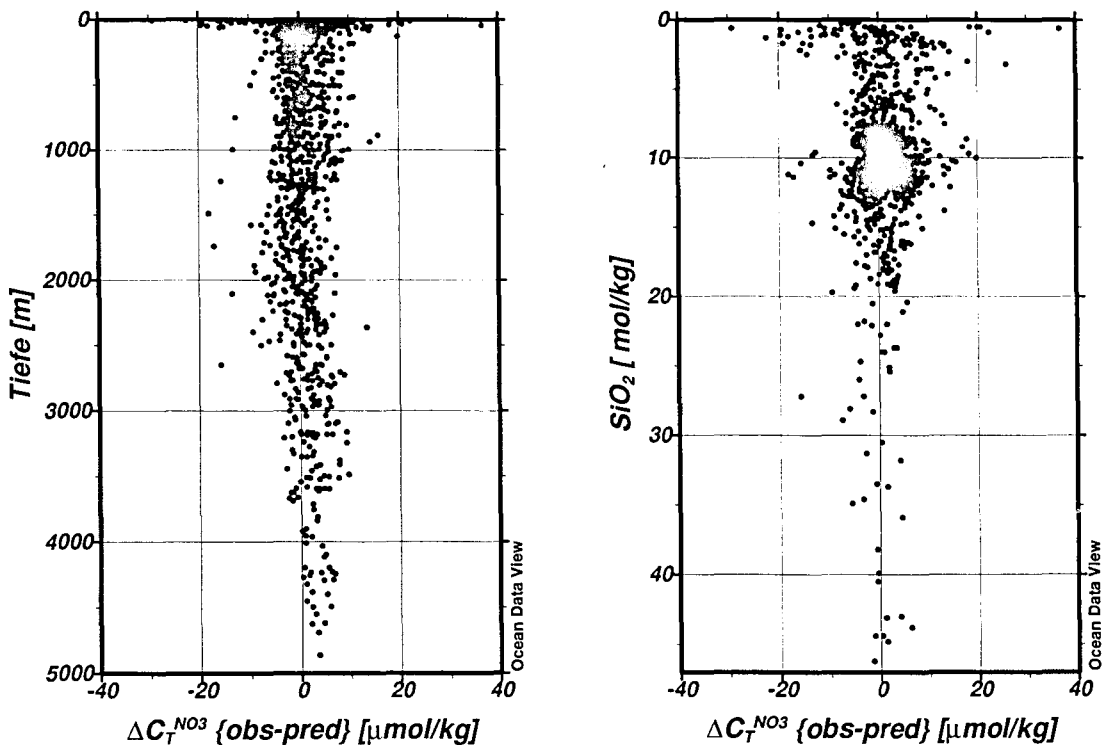


Abb. 45: Residuen aus Beobachtungsdaten und mit MLR [Tab. 12, (3)] berechneten Werten ( $\Delta C_T^{NO3}$ ) des TTO-NAS-Datensatz zwischen 40-65°N und 5-60°W. Die Residuen zeigen auch für das Arbeitsgebiet des SFB 460 und der M45-Expedition weitgehend gleichverteilte Streuungen, sowohl mit der Tiefe, wie mit dem unabhängigen Parameter Silikat.

Diese Anpassung ließe sich einsichtig über die vermeintlich unterschiedliche Datenqualität zweier Expeditionen erklären, es muss dabei ‚nur‘ postuliert werden, dass ein Parameter in einem Datensatz eine konstante Ungenauigkeit aufweist. Solche Angleichungen zur Entfernung von Unstimmigkeiten zwischen verschiedenen Datensätzen sind in dieser Form nicht unüblich [vergleiche z. B. Pahlow und Riebesell (Pahlow und Riebesell, 2000)] und dem CMP-Verfahren mit den recht variablen Tiefenwasserreferenzwerte sozusagen immanent (s. u.). Eine sorgfältige Residuenanalyse der abgeleiteten MLR ist also unbedingt vorzuschreiben.

Die Anwendung der günstigen Regressionsfunktionen (1) und (3) der Tab. 12 auf den jüngeren M45-Datensatz (Abb. 47) zeigt eine  $C_T$ -Unterschätzung durch beide Korrelationen. Das stimmt mit einer zu erwartenden Zunahme der  $C_T$ -Werte von 1981 auf 1999 überein. Bei genauerer Betrachtung werden jedoch klare Unterschiede zwischen Graphen der Abb. 47 deutlich. Zum einen sind die Datenpunkte mit der Nitratkorrelation (Abb. 47 A) einer weniger

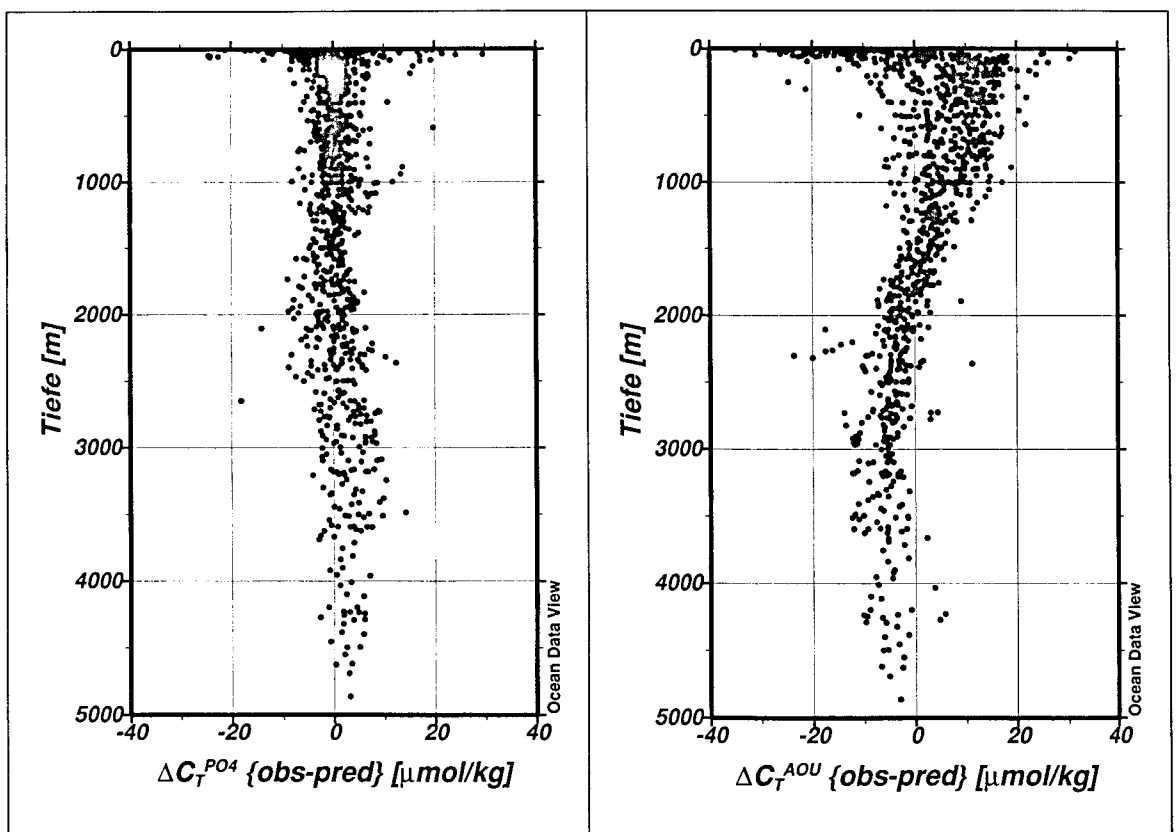


Abb. 46:  $C_T$ -Residuen aus Beobachtungsdaten und mit MLR [Tab. 12, (1) bzw. (2)] berechneten Werten des TTO-NAS-Datensatz zwischen 40-65°N und 5-60°W. Die Residuen der Phosphat-MLR ( $\Delta C_T^{PO4}$ ) zeigen für das Arbeitsgebiet des SFB 460 eine gleichverteilte Streuungen, die Residuen der AOU-MLR ( $\Delta C_T^{AOU}$ ) zeigen ein charakteristisches Muster.

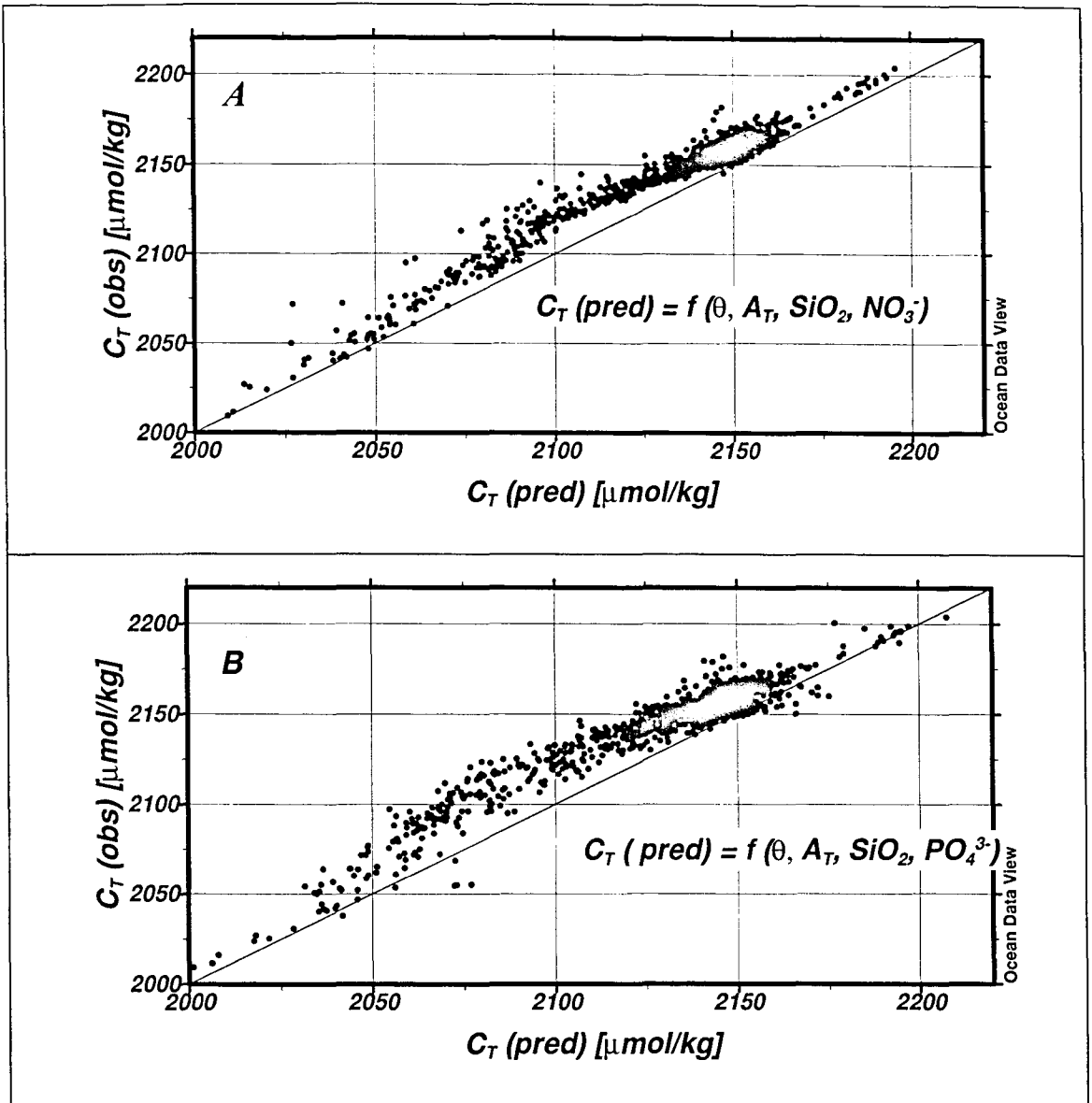


Abb. 47: Darstellung von beobachteten und berechneten  $C_T$ -Werten. Die beobachteten Wertepaare ( $C_T$ ;  $A_T$ ;  $\theta$ ;  $PO_4^{3-}$ ;  $NO_3^-$ ) entstammen der M45-Expedition, die Regressionsgleichungen basieren auf der TTO-NAS-Expedition und sind in Tab. 12 unter (3) [A] und (1) [B] aufgeführt.

starken Streuung unterlegen und zum anderen ist für große  $C_T$ , Tiefenwasserwerte, nur bei der Nitratkorrelation eine eindeutige Tendenz zu erhöhten beobachteten  $C_T$ -Werten erkennbar. Während eine verschieden starke Streuung aus einer unterschiedlichen analytischen Reproduzierbarkeit der Phosphat- und Nitratmessung heraus zu vermuten ist (vgl. 6.2.2), erfordern uneindeutige zeitliche  $C_T$ -Trends im Tiefenwasser eine differenziertere Betrachtungsweise. Eigentlich sollten die  $C_T$ -Wertänderungen mit zunehmender Tiefe immer geringer ausfallen und nach den bisherigen Abschätzungen dieser und anderer Arbeiten beim Erreichen

der hohen  $C_T$ , d. h. von altem VFZW, gegen null oder zumindest gegen einen gemeinsamen Wert streben. Signifikant erfassbare Änderungen beim Übergang vom Zwischen- zum Tiefenwasser sollten dann mit der Genauigkeit der Methodik gleichzusetzen sein. Die Vorhersagemöglichkeit der  $C_T$ -Werte im Tiefenwasser sollte also die Aussagefähigkeit und den Anwendungsbereich der Methodik widerspiegeln. Daher bedarf die Diskrepanz der beiden Regressionsfunktionen (1) und (3) weiterer Diskussion. Eine Betrachtung der Residuen von beobachteten und vorhergesagten  $C_T$  der Abb. 47 A und B ergibt für den bereits mehrfach gezeigten quasi-zonalen Standardschnitt (vgl. Abb. 23) durch das östliche Becken die in Abb. 48 A bis C dargestellten Verteilungsmuster. Für eine Beurteilung der oberflächennahen Residuenwert ist für den Zeitraum von 1981 auf 1999 ein atmosphärischer  $pCO_2$ -Anstieg um  $\sim 30 \mu atm$  zu berücksichtigen. Eine volle Signalübertragung auf die durchmischte Deckschicht hat danach eine Zunahme in  $C_T$  zwischen  $\sim 13$  und  $\sim 17 \mu mol/kg$  [bei  $A_T = 2300 \mu mol/kg$ ,  $T = 5$  bzw.  $20^\circ C$ ] zur Folge und wird in weitgehender Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen durch die Nitrat-MLR in Abb. 48 A wiedergegeben. Die recht hohen Residuenwerte in Abb. 48 B und teilweise in Abb. 48 C zeigen dagegen eine zu geringe Repräsentation der Saisonalität bei den MLR. Hier ist zu bedenken, dass zum Beispiel ein hoher  $b_4$ -Koeffizient der Phosphat-MLR bei Phosphatschwankungen von  $0.1 \mu mol/kg$  zu  $C_T$ -Änderungen in der Größe von  $\sim 10 \mu mol/kg$  führt. Eine saisonal bedingte Über- oder Unterbewertung des  $C_T$ -Anstieges in der durchmischten Deckschicht kann also bei der natürlichen Variabilität der Nährstoff- und AOU-Werte in dieser Schicht nicht verhindert werden.

Bei der Residuenverteilung des Tiefenwasser ist nach Ort und nach Eigenschaften zu differenzieren. Ein Vergleich mit Abb. 42 B lässt für die Residuen mit der Phosphat-MLR in Abb. 48 B eine sehr gute Übereinstimmung von  $\Delta C_T$  mit  $C_T^{ant}$ -Werten erkennen. Bei Gültigkeit dieses Querverweises muss aber praktisch das gesamte  $C_T^{ant}$  unter 2000 m nach 1981 vorge-drungen sein, was nach ozeanographischen Beobachtungen nicht wahrscheinlich scheint. Dennoch ist eine ähnliche Frage bereits bei der zeitlichen Bewertung der  $C^{ant}$ -Ergebnisse nach GSS entstanden (vgl. 6.4.4), so dass zumindest überschlagsweise die Möglichkeit einer kurz-fristigen Steigerung überprüft werden muss. Dazu werden nach der mCMP-Methodik für den TTO-NAS- und den M45-Datensatz für die Stationen zwischen  $45-61.8^\circ N$  und  $7-33^\circ W$  des östlichen Beckens  $C_T^{ant}$ -Werte berechnet. Der verwendeten  $C_T^{0, ref}|_{\theta, S (ref)}$  betragen für die TTO-NAS-Daten  $2100 \mu mol/kg$  und  $2107 \mu mol/kg$  für die M45-Daten (vgl. hierzu 6.6).



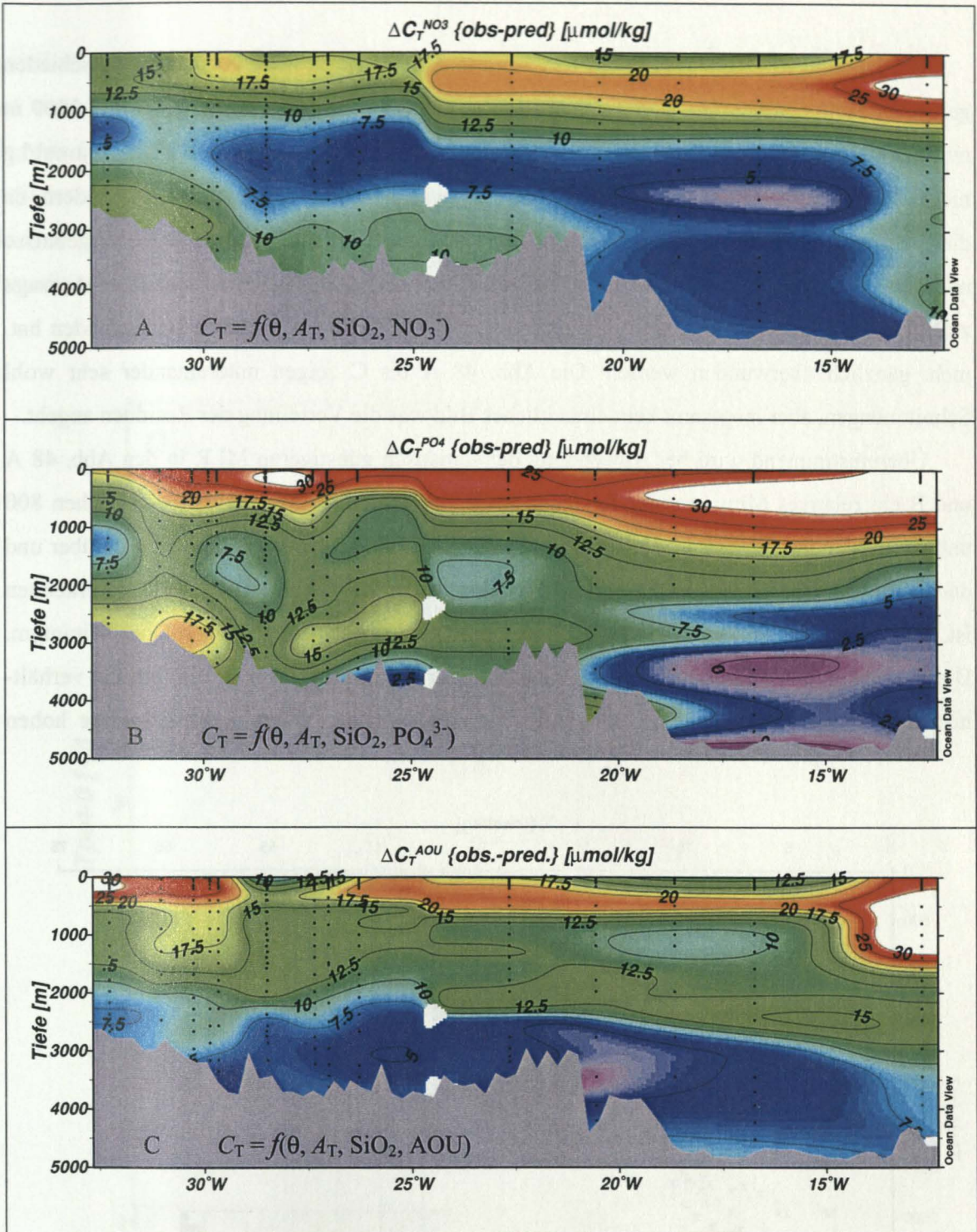


Abb. 48: Darstellung der Residuen von beobachteten und mit MLR berechneten  $C_T$ -Werten auf dem quasi-zonalen Standardschnitt durch das östliche Becken im Nordatlantik (s. Abb. 19). Die beobachteten Wertepaare ( $C_T$ ;  $A_T$ ;  $\theta$ ; Silikat;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ) entstammen der M45-Expedition, die Regressionsgleichungen basieren auf der TTO-NAS Expedition und sind in Tab. 12 unter (3) [A], (1) [B] bzw. (2) [C] aufgeführt.



Die kumulierten Tiefenprofile der  $C_T^{\text{ant}}$  sind in Abb. 49 dargestellt. Auf Grund verschieden gelegener Stationen bei den Expeditionen kann eine Interpretation zwischen 2000 und 3500 m nur insoweit quantitativ erfolgen, als eine  $C_T$ -Zunahme von 1981 auf 1999 um 5 bis 15  $\mu\text{mol/kg}$  nicht völlig auszuschließen ist. Eine Zunahme ist aber auf keinen Fall zwingend zu fordern, da die Übertragbarkeit die  $C_T^{\text{ant}}$ -Stichproben aus M45 und TTO-NAS-Stationen die Ergebnisse mCMP-Berechnungen stark einschränkt. Letztlich können Schwierigkeiten, eine klare Aussage zu treffen, ob und inwieweit eine  $C_T$ -Zunahme zwischen 2000 und 5000 m stattgefunden hat, nicht gänzlich überwunden werden. Die Abb. 48 A bis C zeigen untereinander sehr wohl Schnittmengen, aber insgesamt kein einheitliches Bild was die Verteilung der Residuen angeht.

Übereinstimmend wird bei Anwendung der statistisch günstigeren MLR in den Abb. 48 A und B ein relatives Minimum der Residuen in der intermediären Wasserschicht zwischen 800 und 2500 m angezeigt. Das korrespondiert mit Abb. 49, in der eine gegenüber dem darüber und darunter liegenden Wasser geringere  $C_T$ -Zunahme in der Zwischenwasserschicht zu erkennen ist, neuere ozeanographische Untersuchungen sprechen jedoch nicht für ein solches Minimum. Die intermediäre Wasserschicht im Nordatlantik zeichnet sich im Gegenteil durch ein verhältnismäßig junges Alter (Sy et al., 1997) aus und sollte danach einen vergleichsweise hohen

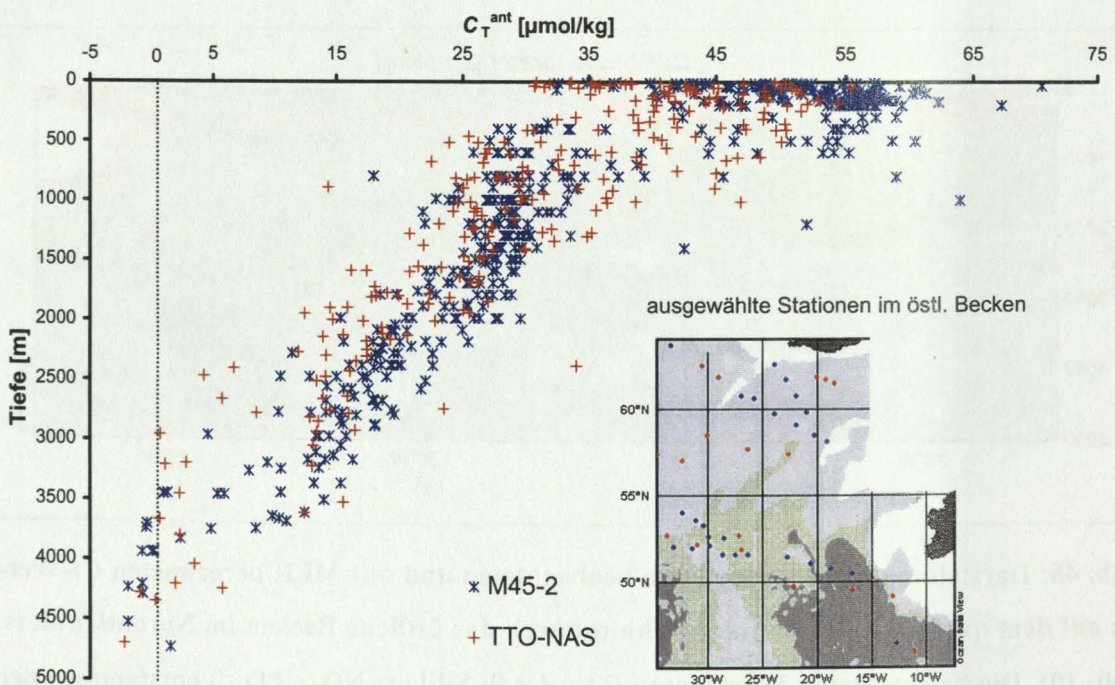


Abb. 49: Zeitlicher Vergleich (1981 und 1999) der  $C_T^{\text{ant}}$ -Werte im östlichen Becken; rote Stationen TTO-NAS (1981), blaue Stationen M45 (1999).



Anteil an anthropogenem  $\text{CO}_2$  in  $C_T$  aufweisen. Das relative Minimum resultiert möglicherweise aus einer von 1981 auf 1999 geänderten hydrographischen Situation. Es muss geprüft werden, ob mit den MLR-Gleichungen  $C_T$ -Werte in einen hydrographisch-chemischen Ereignisraum projizieren werden können, der in seiner ursprünglichen Form nicht mehr vorhandenen ist. Dazu sind in einem  $\theta$ -S-Diagramm (Abb. 50) die relevanten Stationen der TTO-NAS und M45-Expeditionen dargestellt. Tatsächlich ist es so, dass die Zwischenwasserschicht der jüngeren

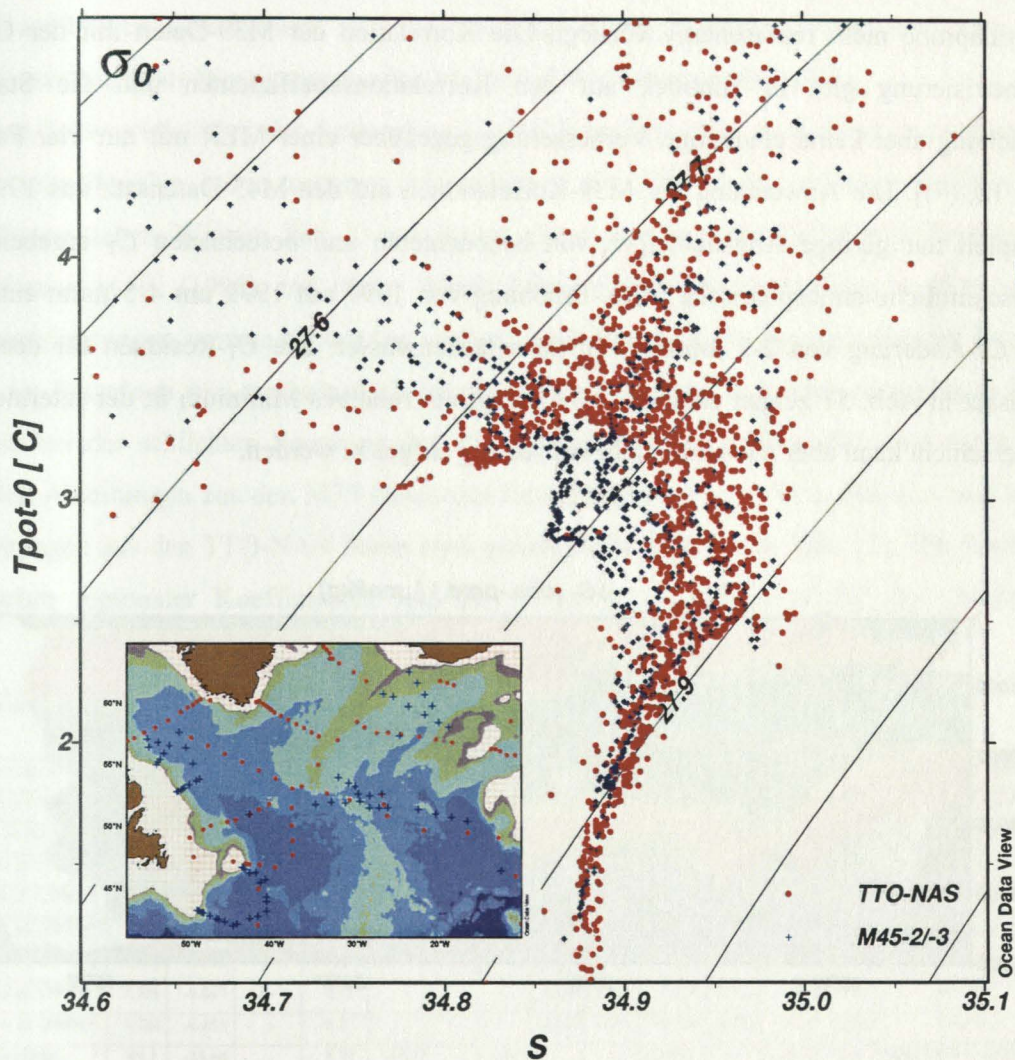


Abb. 50:  $\theta$ -S-Diagramm für die in dieser Arbeit verwendeten TTO-NAS- (1981) und M45- (1999) Stationen zwischen 40 und 65°N (siehe Karte). Für die Zwischenwasserschicht im Temperaturbereich von 3.1 bis 2.4°C zeigen sich in Form einer ‚blauen Nase‘ hydrographische Veränderungen von 1981 auf 1999.



Expedition eine teilweise neue  $\theta$ -S-Charakteristik besitzt, und insofern ein Artefakt des TTO-NAS Datensatzes selbst sein kann. Es wird daher versucht einen fünften unabhängigen Parameter in die Korrelation mit einzubeziehen, der die intermediäre Wasserschicht weiter charakterisiert und hydrographische Änderungen auffangen kann. Dazu wird CFC-11 als Parameter mit teilweise analogem Verhalten zum anthropogenem  $\text{CO}_2$  (Körtzinger et al., 1999) in eine erweiterte Regression mit einbezogen. Für den TTO-NAS Datensatz ist eine Korrelation mit CFC-11 Werten für das Arbeitsgebiet von M45 nicht möglich, da hier mit insgesamt 273 CFC-Proben westlich des Mittelatlantischen Rückens wenig Daten vorhanden sind und zudem die Stichprobe nicht repräsentativ vorliegt. Die Korrelation der M39-Daten mit der CFC-11 Parametrisierung gibt in Hinblick auf den Korrelationskoeffizienten und die Standardabweichung aber keine eindeutige Verbesserung gegenüber einer MLR mit nur vier Faktoren [Tab. 12, (7)]. Die Anwendung der M39-Korrelationen auf den M45-Datensatz aus 1999 darf prinzipiell nur geringe Abweichungen von beobachteten und berechneten  $C_T$  ergeben. Eine durchschnittliche atmosphärische  $p\text{CO}_2$ -Erhöhung von 1997 auf 1999 um 4-5  $\mu\text{atm}$  entspricht einer  $C_T$ -Änderung von 2-3  $\mu\text{mol/kg}$  im Oberflächenwasser. Die  $C_T$ -Residuen für den M45-Datensatz in Abb. 51 zeigen etwa diesen Anstieg, ein relatives Minimum in der intermediären Wasserschicht kann aber auch hier nicht vollständig aufgelöst werden.

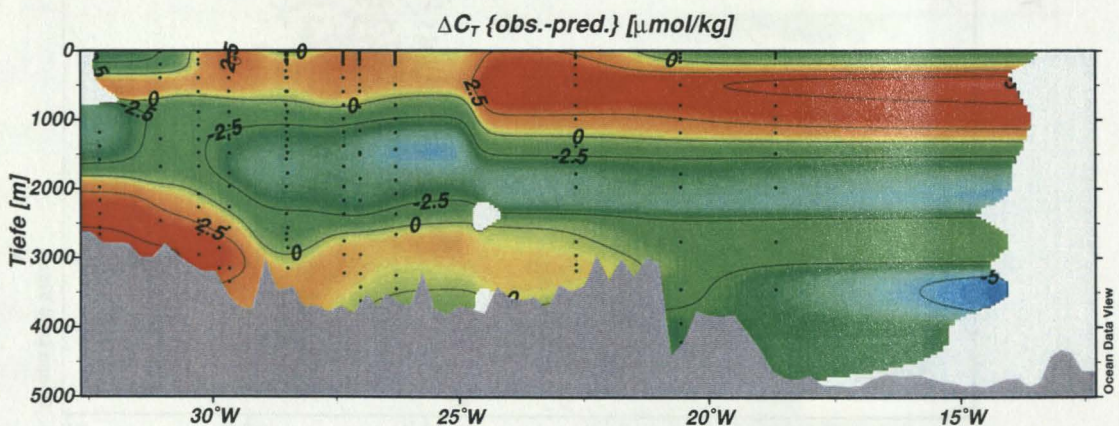


Abb. 51: Darstellung der Residuen von beobachteten und mit MLR berechneten  $C_T$ -Werten auf dem quasi-zonalen Standardschnitt durch das östliche Becken im Nordatlantik (s. Abb. 19). Die beobachteten Wertepaare ( $C_T$ ;  $A_T$ ;  $\theta$ ;  $\text{NO}_3^-$ , CFC-11) entstammen der M45-Expedition, die Regressionsgleichung basiert auf der M39-Expedition und ist in Tab. 12 unter (7) aufgeführt.



## 6.5.2 Einordnung der zeitlichen Analysen mittels MLR

Für den Nordatlantik ist eine zeitliche Auflösung der  $C_T$ -Entwicklung mittels MLR nach den Darstellungen in 6.5.1 mit den verfügbaren Daten derzeit nicht ohne weiteres möglich. Eine im Bereich von Dekaden veränderliche Hydrographie erschwert die Aussagefähigkeit einzelner Ergebnisse. Hierbei führt eine Residuenanalyse von aktuellen und artifiziellen Daten aus den MLR der TTO-NAS je nach Wahl der Parametrisierung zu unterschiedlichen Aussagen, obwohl die in Tab. 12 unter Nr. (1)-(6) aufgeführten MLR alle über die gleichen logischen Elemente aufgebaut sind. Das betrifft vor allem die Frage der  $C_T^{\text{ant}}$ -Kontamination des VFZW aber auch die quantitativen Unterschiede von 3-5  $\mu\text{mol/kg}$  in den Residuen. Vertrauensvollen Interpretationen auch bei übereinstimmenden Mustern fehlen damit die Grundlage.

Eine Schwierigkeit bei der Anwendung der MLR besteht darin, dass außer den statistischen Qualitätsmerkmalen keine weiteren Informationen über die günstigste Parametrisierung zur Verfügung stehen. Wie aus Tab. 13 ersichtlich, gibt es zudem selbst für ähnliche Regionen wie bei Brewer et al. (1995) und dieser Arbeit keine einheitliche Vorstellung darüber, welche Parametrisierungen verwendet werden sollten. Auch das Gewicht der verwendeten Parameter wird im Einzelnen rein mathematisch bestimmt. Letztlich gibt es keinen erkennbaren Grund, warum bei der schlichten Ersetzung des Remineralisierungsparameters Phosphat durch Nitrat bei den Ableitungen aus den M39-Daten das Gewicht von  $A_T$  um ~50% abnimmt und bei den Ableitungen aus den TTO-NAS-Daten etwa gleich bleibt (vgl. hierzu Tab. 12). Die Einführung statischer regionaler Koeffizienten wie bei Sabine et al. (1999) ist bei der Qualität der

Autor	Koeffizienten verwendeter Parameter										$R^2$	n	Tiefe- [m]	Region	Jahr
	S	$\theta$	$O_2$	AOU	$PO_4^{3-}$	$NO_3^-$	$SiO_2$	$A_T$	Reg.	$y_0$					
Brewer et al. (1995)	44.498	-4.734	-0.101	-	62.4	1.20	-	-	-	552	0.905	2166	> 250	-10-80°N; 10-80°W	1981-83
Wallace (1995)	12.13	-4.352	-	0.66	-	-	0.43	-	-	1704.2	?	?	> 100	19-30°S; 15-35°W	1990-94
Slansky et al. (1997)	35.988	-5.132	-	0.42	35.9	-	0.489	-	-	839.3	0.999	639	> 100	20-60°N; 152°W	1991
Sabine et al. (1999)+	7.7	-6.68	-	0.73	-	-	-	0.513	-	706.5	0.992	1120	> 200	78-120°O; -70-20°N	1977-78
Sabine et al. (1999)1*	3.781	-6.813	-	0.71	-	-	-	0.489	-3.1	903.8	0.993	?	> 200	>10°N; >78°O	1977-78
Sabine et al. (1999)*	3.781	-6.813	-	0.71	-	-	-	0.489	-2.3	903.8	0.993	?	> 200	>10°N; ohne 1*	1977-78
Sabine et al. (1999)*	3.781	-6.813	-	0.71	-	-	-	0.489	-0.73	903.8	0.993	?	> 200	10-21°S	1977-78
Sabine et al. (1999)*	3.781	-6.813	-	0.71	-	-	-	0.489	-0.62	903.8	0.993	?	> 200	21-35°S	1977-78
Sabine et al. (1999)*	3.781	-6.813	-	0.71	-	-	-	0.489	0.00	903.8	0.993	?	> 200	>35°S	1977-78
Ono (2000)	49.2	-15.60	-	0.79	-11.4	-	0.013	-	-	534.2	?	?	> 0	180-130°O; 40-55°N	1992-94
Ono (2000)	13.1	-7.250	-	0.59	7.3	-	0.588	-	-	1668.4	?	?	> 0	180-130°O; 8-40°N	1992-94
Diese Arbeit	-	-3.06	-	-	97.1	-	-0.73	0.655	-	549.8	0.983	1125	> 0	15-66°N; 12-60°W	1981
Diese Arbeit	-	-2.24	-	-	-	5.56	-0.39	0.484	-	963.3	0.952	1366	> 0	42-63°N; 12-56°W	1999

+,\*: Sabine et al. (1999) differenzieren für das mit + gekennzeichnete Arbeitsgebiet in verschiedene Regionen, die im Folgenden mit \* aufgeführt sind. Der Koeffizient 'Reg.' ist eine regionale Konstante der \*-Funktion.

Tab. 13: Auswahl aus der Literatur bekannter MLR.

verwendeten GEOSECS Ausgangsdaten mit Genauigkeiten in  $C_T$  um die  $\pm 10 \mu\text{mol/kg}$  nur begrenzt nachvollziehbar, da die Koeffizienten sehr kleine Werte aufweisen und zudem sprunghafte Änderungen z. B. im Tiefenwasser keine logische Analogie haben.

Im hier gegebenen Kontext ist anzumerken, dass nach Tab. 12 bei der Ableitung der MLR eine repräsentative räumliche Beprobung ebenso wichtig erscheint wie die Datenqualität. Die Achsenabschnitte zeigen für die älteren TTO-NAS-MLR in jedem der aufgeführten Fälle günstigere Standardabweichungen als das für die MLR des jüngeren Datensatzes zu erkennen ist. Folglich sollte ein großräumiger, mehr nach statistischen Gesichtspunkten erhobener Datensatz mit neuester Datenqualität das Potenzial der MLR besser ausnutzen. Gegenüber klassischen  $C_T^{\text{ant}}$ -Zeitserien auf hydrographischen Stationen sollten bei Verwendung der MLR  $C_T$ -Änderungen nicht als zusätzliches anthropogenes  $\text{CO}_2$ -Signal zu erkennen sein, wenn sie allein Folge der räumlichen Verlagerung einer Wassermasse sind. Eine einmal abgeleitete Referenz-MLR einer Region würde danach eine unaufwendige Möglichkeit für zeitliche Analysen kleinerer Datensätze darstellen. Dabei ist unklar, inwieweit eine vollständig geänderte Hydrographie, zum Beispiel durch Entstehung einer Wassermasse mit neuen Temperatur-, Salzgehaltscharakteristika, die Aussagefähigkeit einer MLR-Funktion einschränkt.



### 6.5.3 Konzeptionelle Weiterentwicklung der MLR-Analysen

Um die zuvor beschriebene begrenzte Aussagefähigkeit der MLR für den Arbeitsbereich ‚subpolarer Nordatlantik‘ weiter zu verbessern, soll ein bis hierher unbeachtetes Phänomen genauer untersucht werden. Die graphische Analyse der in Tab. 12 dargestellten Funktionen erfolgte beispielhaft für die drei abgeleiteten MLR-Kombinationen aus TTO-NAS- und M39-Datensatz. Dieses war nur möglich, weil für eine MLR-Kombination (z.B.  $\theta$ ,  $A_T$ ,  $\text{SiO}_2$ , AOU) das Muster der Residuen aus den TTO-Beobachtungen vergleichbar war, mit den Residuen der selben Kombination aus den M39-Beobachtungen, wie in Abb. 53 dargestellt ist. Es ist anhand der AOU-MLR erläutert worden, dass die zur Ableitung verwendete Methode selbst Residuenmuster erzeugte, die bei Anwendung einer AOU-MLR eine  $C_T$ -Zunahme vorspiegeln kann, die nicht wirklich existiert. Doch wenn die Residuenmuster mit dem TTO-NAS und M39-Datensatz reproduzierbar sind, wirft das auch die Frage auf, ob die mehr oder weniger auffälligen Muster (oder besser Fehler) nicht zu separieren oder gar zu entfernen sind.

Dazu wurden aus den M45-, den M39- und den TTO-NAS-Daten  $C_T$ -Werte mit den MLR (1) bis (6) berechnet. Separat für die Eingangsdatensätze sind dann die berechneten  $C_T$ -Werte jeweils einer Parameterkombination voneinander abgezogen worden; als Beispiel: Für die

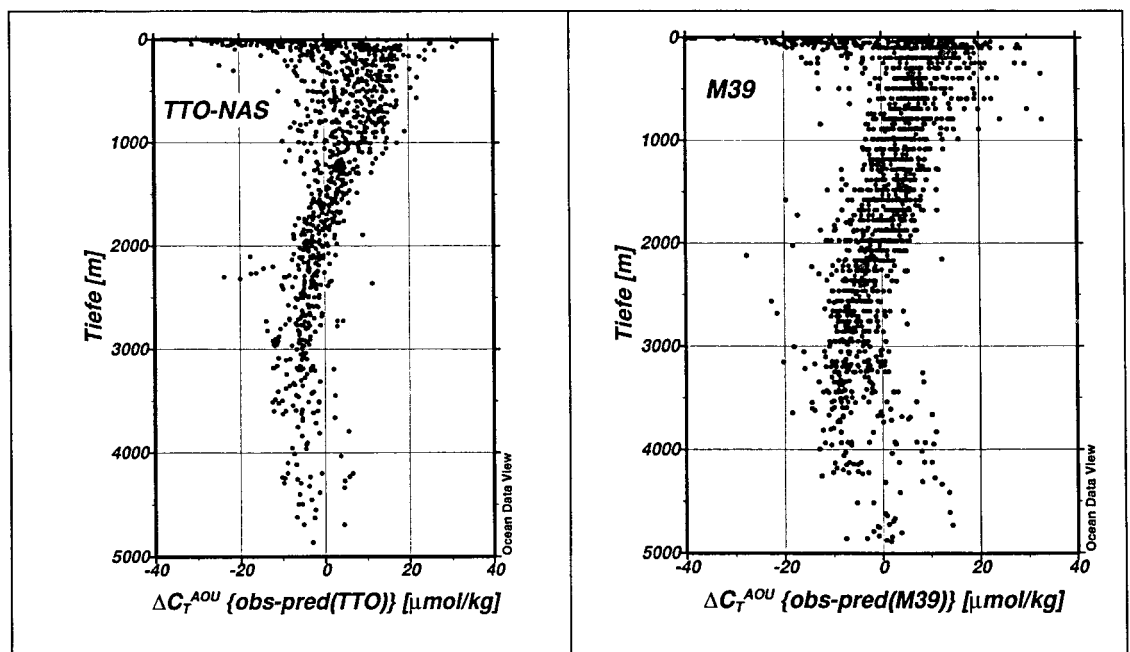


Abb. 53: Residuenanalyse der  $\theta$ -,  $A_T$ -,  $\text{SiO}_2$ - u. AOU-parametrisierten MLR (2) und (5) [Tab. 12]. Die Eingangsparameter  $C_T$ ,  $\theta$ ,  $A_T$ ,  $\text{SiO}_2$ - u. AOU und MLR entstammen mit (2) konsistent dem TTO-NAS- bzw. mit (5) dem M39-Datensatz. [vgl. Text]

mischten Deckschicht und dem VFZW ist durchaus denkbar. Für die 16-Jahresperiode hätte eine volle Signalübertragung des atmosphärischen  $\text{CO}_2$  Anstiegs eine  $C_T$ -Zunahmen von etwa 20  $\mu\text{mol/kg}$  zur Folge. Der weitgehend homogene Anstieg in der Wassersäule kann durch Subduktion und Konvektionsereignisse im Subpolaren Nordatlantik begründet werden, wie anhand von Abb. 57 nachvollzogen werden kann.

In Abb. 57 A zeigt sich die allmähliche Einmischung des vorindustriellen, silikatreichen Endgliedes AABW bzw. VFZW in die jungen Wassermassen des Nordatlantiks. Die Aufspaltung der  $\Delta C_T^{\text{PO}_4}$ - $\text{SiO}_2$ -Beziehung für Silikatwerten größer  $\sim 12 \mu\text{mol/kg}$  trennt westliches und

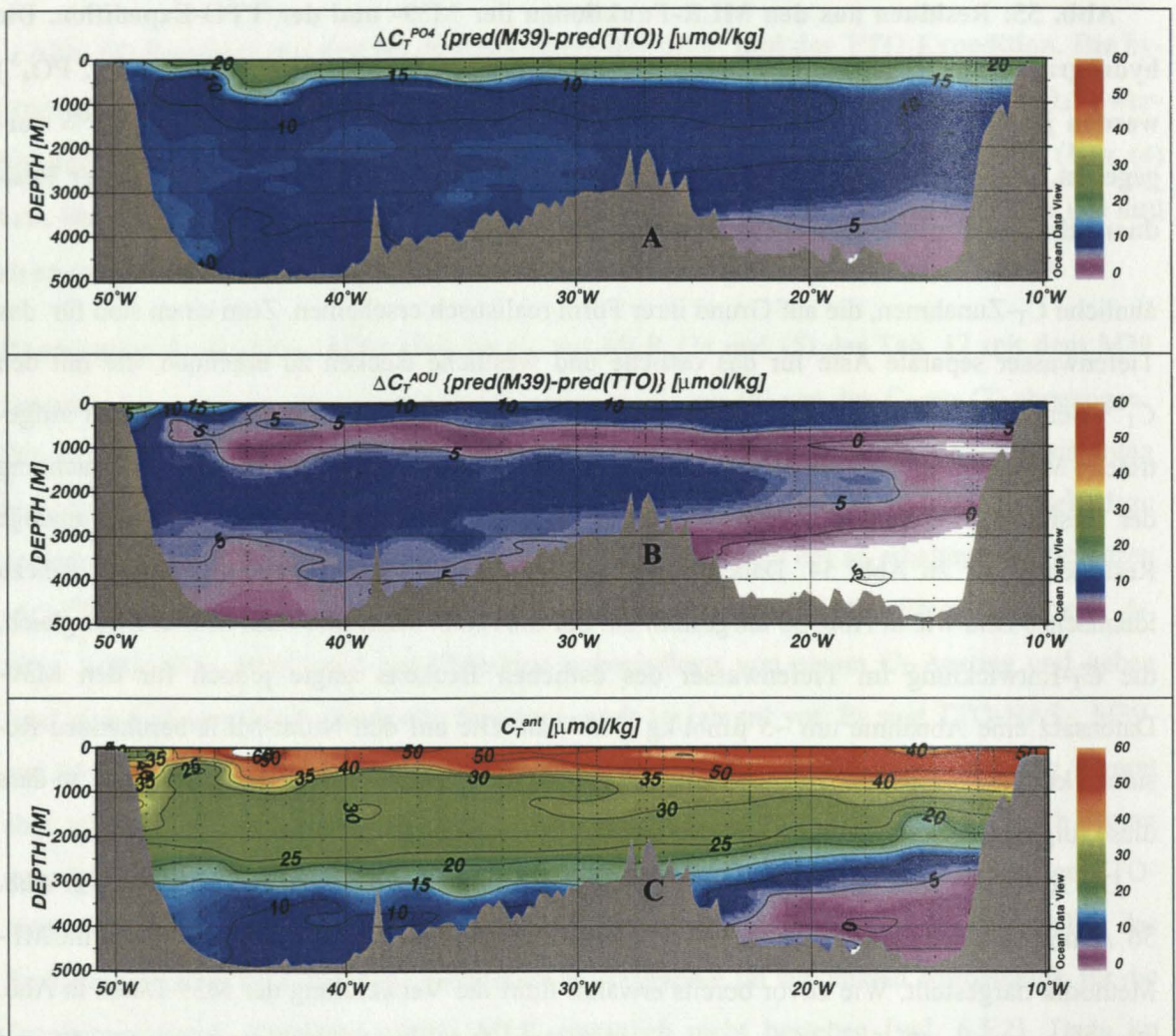


Abb. 56: Quasi-Zonalschnitt durch den Nordatlantik auf der WOCE-A2-Linie zwischen 40 u. 50°N. Grundlage aller Darstellungen sind die Daten der M39-Expedition. Dargestellt sind anthropogenes  $\text{CO}_2$  nach mCMP [C], sowie die Residuen aus den MLR-Funktionen der M39- und der TTO-Expedition mit den variablen Faktoren AOU [B] bzw.  $\text{PO}_4^{3-}$  [A].



östliches Becken. Von einem ‚abknicken‘ in der  $C_T$ -Zunahme muss für das westliche Becken ausgegangen werden, wenn hier bereits vor 1981 anthropogenes  $CO_2$  im Tiefen- und Zwischenwasser vorhanden war. Genau davon ist nach Abb. 57 B auszugehen, da die mCMP-Berechnung für 1981  $C_T^{ant}$ -kontaminiertes Tiefenwasser für das westliche Becken anzeigt. Der relativ geringe räumliche Abstand der Zwischen- bzw. Tiefenwasser ISOW und DSOW zu ihren Bildungsregionen in der Grönland- und Norwegensee spiegeln einen Teil des ozeanographischen Hintergrundes wider, der die Separation eines  $C_T^{ant}$ -Signals in 1981 begründet.

Die hier vorgestellte konzeptionelle Weiterentwicklung der MLR ist nicht ganz so konsistent wie zuvor beschrieben wurde. Es gibt einen Widerspruch zwischen den Abb. 56 A, C und Abb. 57 B. Es ist nicht möglich, dass 1981 das  $C_T^{ant}$ -Signal im westlichen Becken  $10 \mu\text{mol/kg}$  betragen hat, das Signal auch für den M39-Datensatz diese Größen aufweist und die Zunahme von 1981 auf 1997 wiederum  $10 \mu\text{mol/kg}$  beträgt. Es kann nicht eindeutig geklärt werden wodurch die Inkonsistenz erzeugt wird, durch ein in der vorgeschlagenen Form unzureichendes mCMP-Konzept oder durch eine begrenzte Aussagefähigkeit der empirisch abgeleiteten  $C_T$ -Zunahme über die weiterentwickelte MLR.

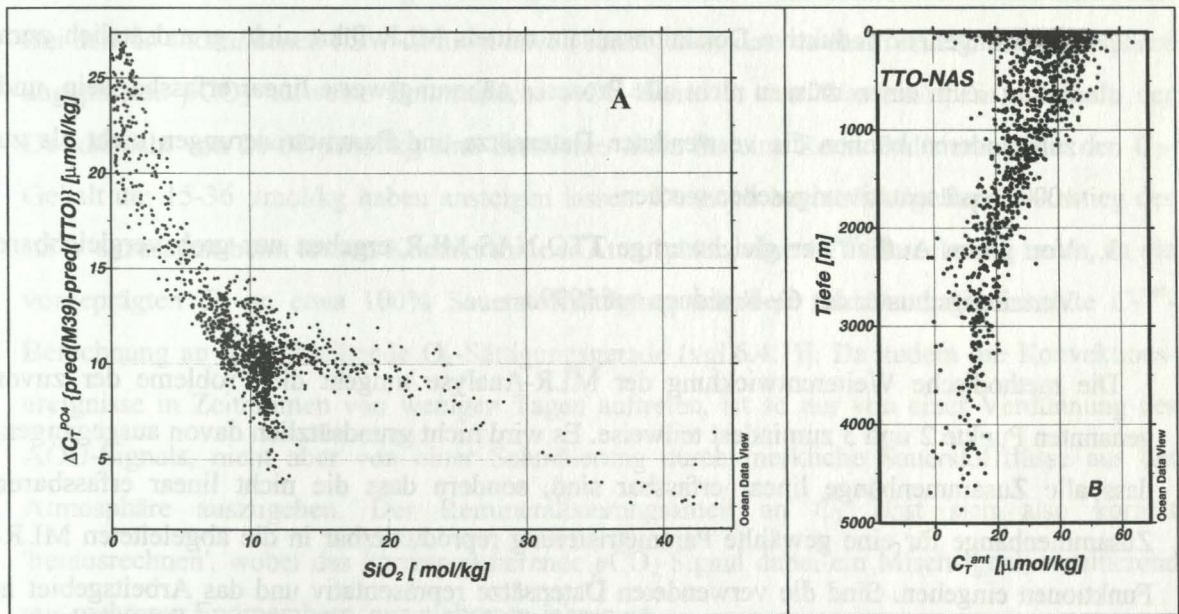


Abb. 57: (A) Residuen aus den MLR-Funktionen der M39- und der TTO-Expedition aufgetragen gegen die Silikatkonzentration. Die hydrographische Situation bzw. die Eingangsparameter werden durch den M45-Datensatz vorgegeben. (B)  $C_T^{ant}$ -Signale [nach mCMP] für den TTO-NAS-Datensatz zwischen  $40$  und  $65^\circ\text{N}$ . Die Auftrennung der  $C_T^{ant}$ -Tiefenwasser zeigt die Profile des westlichen (kontaminiert) und östlichen (unkontaminiert) Beckens.



## 6.6 Bewertung der verwendeten Detektionsverfahren

Eine vergleichende Bewertung der angewendeten Detektionsverfahren kann nur begrenzt gegeben werden. Die unterschiedlichen Anteile von induktiven und deduktiven Elementen, zum einen für die MLR-Analysen und zum anderen für die geochemischen Rückrechnungsverfahren, eröffnen außer einem quantitativen  $C_T$ -Signalvergleich nur beschränkte Möglichkeiten, beide Verfahrenstypen gegeneinander zu verifizieren. Als nachteilig erweist sich dabei, dass für den Nordatlantik keine konsistenten (inter-)dekadischen Zeitserien auf ausgewählten hydrographischen Schnitten vorhanden sind und auch die Hydrographie starken Änderungen unterlegen ist. Die Konsistenz betrifft hier sowohl die analytische Qualität der gemessenen (Karbonat-) Parameter, wie auch die Wiederbeprobung bestimmter Lokationen.

Zusammengefasst: Derzeit sprechen im Wesentlichen drei Sachverhalte gegen eine vertrauensvolle Etablierung einer ‚klassischen‘ MLR-Referenzgleichung nach Wallace (1995) aus den TTO-NAS-Daten:

1. Es besteht keine Möglichkeit, für einen ausgewählten hydrographischen Schnitt  $C_{(T)}^{\text{ant}}$ -Residuen nach GSS oder mCMP von 1999 nach 1981 zu berechnen.
2. Der weitgehend induktive Detektionsansatz mittels MLR führt nicht grundsätzlich zum Erfolg. Zum einen müssen nicht alle Prozesse näherungsweise linear erfassbar sein, und zum anderen können die verwendeten Datensätze und Parametrisierungen nicht als zu 100% repräsentativ angesehen werden.
3. Von ihrem Aufbau her gleichwertige TTO-NAS-MLR ergeben nur grob vergleichbare Verteilungsmuster der  $C_T$ -Residuen auf 1999.

Die methodische Weiterentwicklung der MLR-Analyse umgeht die Probleme der zuvor genannten Punkte 2 und 3 zumindest teilweise. Es wird nicht grundsätzlich davon ausgegangen, dass alle Zusammenhänge linear erfassbar sind, sondern dass die nicht linear erfassbaren Zusammenhänge für eine gewählte Parametrisierung reproduzierbar in die abgeleiteten MLR-Funktionen eingehen. Sind die verwendeten Datensätze repräsentativ und das Arbeitsgebiet in etwa übereinstimmend, sollten sich die reproduzierbaren Fehler bei der Berechnung selbst herauskürzen. Des Weiteren ist es so, dass die Entscheidung für eine der möglichen Parametrisierungen [im angegebenen Fall  $\Delta C_{T(\text{obs})} = f(\theta, A_T, \text{SiO}_2, \text{PO}_4^{3-})$ ] nach logisch-statistischen Gesichtspunkten getroffen wird. Eine gleichbleibende Datenqualität wird damit integral beurteilt, und im dargestellten Abschnitt mit einem dritten unabhängigen Datensatz verifiziert. In dem Zusammenhang ist es durchaus denkbar, dass spätere Anwendungen der vorgeschlagenen



Methode andere Parametrisierungen zur Detektion hervorbringen, wenn sich die Datenqualität beispielsweise von jetzt konsistenten Phosphat-Werten in Richtung konsistenter Nitrat-Werte entwickelt.

Der stark deduktive Charakter der Rückrechnungsverfahren macht eine weitgehende Überprüfung der einzelnen Annahmen möglich. An dieser Stelle soll insbesondere auf den modifizierten CMP-Ansatz und den GSS-Ansatz eingegangen werden ('Originalansatz' nach CMP vgl. 6.3.1.2).

Eine bisher weniger betrachtete bildliche Annahme ist dabei auf ihre Konsequenzen hin besonders zu beachten und zu diskutieren. Die Subduktion von Oberflächenwasser erfolgt nämlich nicht kontinuierlich nach einem Förderbandmechanismus, sondern in zeitlichen Abständen durch kurzzeitige Konvektionsereignisse. So wird beispielsweise in der Labradorsee LSW durch die Vermischung von Oberflächenwasser, dem darunterliegenden ISW, altem LSW des letzten Konvektionsereignisses und ISOW gebildet. Das LSW wird mit dem Ende winterlicher Konvektionsereignisse mit einer wärmeren, salzarmen Deckschicht überschichtet und mit ISOW unterschichtet und breitet sich gleichzeitig als intermediäre Wasserschicht im Nordatlantik aus. Bei dem so entstandenen LSW ist nicht davon auszugehen, dass es einen rein an die Atmosphäre angepassten  $p\text{CO}_2$  aufweist. Sommerliche AOU-Werte in den Wasserkörpern unterhalb der Deckschicht von 20-50  $\mu\text{mol/kg}$  sind deutliches Indiz für eine Remineralisierung, die den  $C_T$ -Gehalt um 15-36  $\mu\text{mol/kg}$  haben ansteigen lassen. Dennoch beeinträchtigt der  $C_T$ -Anstieg des LSW sozusagen beim letzten Kontakt mit der Atmosphäre, eine  $C_T^{\text{ant}}$ -Berechnung kaum, da die vorgeprägten  $C_T$  an etwa 100% Sauerstoffsättigung adaptiert sind [und die korrekte  $C_T^{\text{ant}}$ -Berechnung an gleichbleibende  $\text{O}_2$ -Sättigungsgerade (vgl.6.4.1)]. Da zudem die Konvektionsereignisse in Zeiträumen von wenigen Tagen auftreten, ist so nur von einer Verdünnung des AOU-Signals, nicht aber von einer Schmälerung durch merkliche Sauerstoffflüsse aus der Atmosphäre auszugehen. Der Remineralisierungsanteil an  $C_T$  lässt sich also korrekt 'herausrechnen', wobei das korrespondierende  $p\text{CO}_2$ -Signal dabei ein Mischsignal, resultierend aus mehreren Endmembern, aus mehreren Jahren ist.

Für den mCMP-Ansatz sind Konvektionsereignisse als Ursprung von Zwischen- und Tiefenwasser unproblematisch, da das anthropogene  $\text{CO}_2$ -Signal hier nur aus einem Vergleich von vorgeprägten  $C_T$  (ohne Alterungseffekte) in der Wassersäule und unkontaminiertem Tiefenwasser resultiert. Mischungseffekte stellen für anthropogenes  $\text{CO}_2$  die Realität dar und werden



insoweit korrekt erfasst, als die Annahme einer konstanten vorindustriellen  $p\text{CO}_2$ -Untersättigung in allen Bildungsgebieten von Zwischen- und Tiefenwasser näherungsweise richtig ist.

Für den GSS-Ansatz sind die Konvektionsereignisse anders zu bewerten, da aus dem oben geschilderten Beispiel der LSW-Bildung noch einmal die Schwierigkeit korrekter Datierungen und den daraus folgenden Zuordnungen der Gleichgewichts- $p\text{CO}_2$  deutlich wird. Die extrem hohen Standardabweichungen der  $C_T$ -Disäquilibria der Dichtehorizonte (2)-(5) in Tab. 11

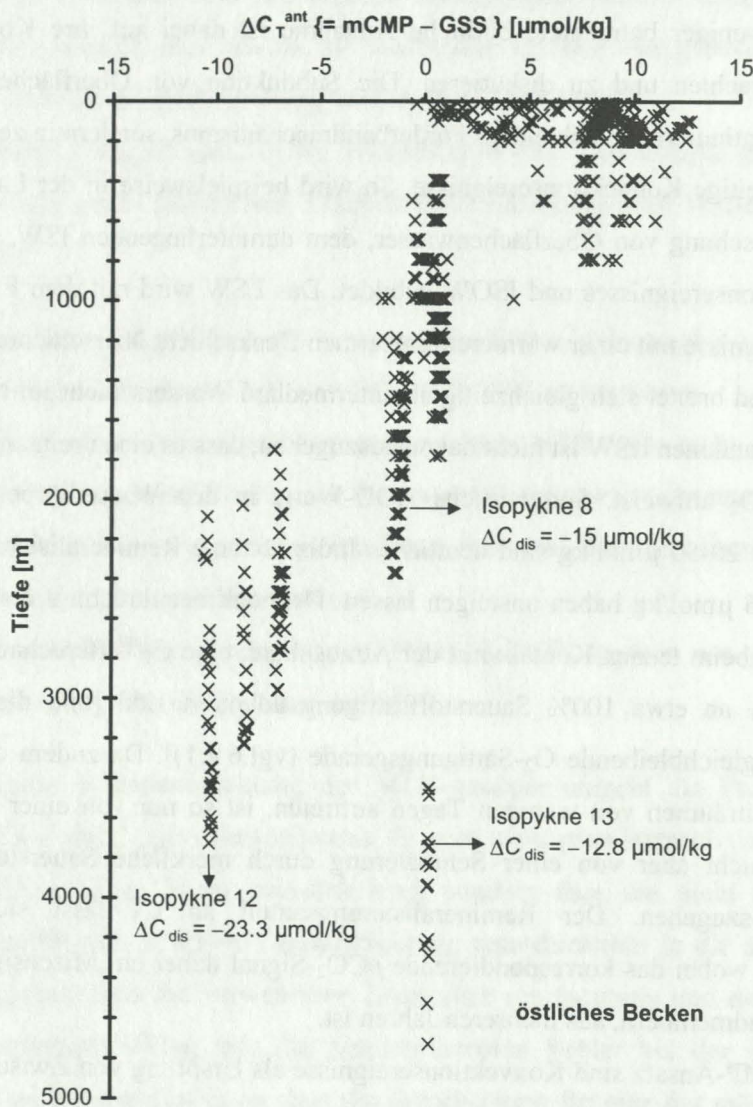


Abb. 58: Differenz nach mCMP und GSS berechneter anthropogener  $\text{CO}_2$  für die M45-2 Expedition. Die sich ändernden Disäquilibria bei GSS bestimmen die Differenzen, für die optimal datierbaren Isopknen stimmen beide Ansätze überein [vgl. Text].



(6.3.3.1) sind nicht anders zu erklären als durch eine unzutreffende, teilweise zu hohe  $p\text{CO}_2$ -Zuordnung. Vergleicht man schließlich den mCMP-Ansatz mit dem GSS-Ansatz, indem man die Residuen der anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Werte gegen die Tiefe aufträgt (Abb. 58), sind die Residuen für die ‚optimal‘ datierbaren Isopyknenintervalle (6)-(9) und die ohne Datierung auskommende Schicht (13) sehr klein. Außerdem fällt auf, dass die  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werte für das Tiefenwasser und die optimal datierbaren Schichten eng beieinander liegen, so dass die mCMP-Annahme einheitlicher, vorindustrieller  $p\text{CO}_2$ -Disequilibria für alle Tiefen- und Zwischenwasser näherungsweise gestützt werden kann. Insgesamt ist also die mCMP-Berechnung, trotz einer ihr zu Grunde liegenden sehr einfachen Berechnungsform, scheinbar besser für eine anthropogene  $\text{CO}_2$ -Bestimmung geeignet als der GSS-Ansatz. Die Schwäche des GSS-Ansatzes liegt im Wesentlichen in der großen Fehleranfälligkeit der Datierungen. Für den mCMP-Ansatz stellt die richtige Wahl des unkontaminierten Tiefenwasserreferenzwertes die Herausforderung dar. Gerade im Hinblick auf den historischen TTO-NAS-Datensatz zeigen sich hier nicht verhältnismäßig große Unterschiede bei den vorgeprägten  $C_T$ -Referenzwerten mit  $2100 \mu\text{mol/kg}$  für die TTO-NAS-Daten und  $2107 \mu\text{mol/kg}$  für die M45-Daten.

Für den GSS-Ansatz muss weiterhin angemerkt werden, dass sich dieser kaum noch von einem modellierenden Ansatz unterscheidet. Die in dieser Arbeit kritisch beurteilte These eines konstanten  $C_T$ -Disäquilibriums für eine Isopyknenschicht machen  $C^{\text{ant}}$ -Berechnungen ohne Berücksichtigung einzelner  $A_T$ - und  $C_T$ -Messwerte möglich, sobald für eine Probe ein Alterstracer vorhanden ist. Die  $C^{\text{ant}}$ -Berechnung kann dann allein durch die Grubersche Formulierung in Gl. 24 ausgedrückt werden:

$$\text{Gl. 24} \quad C^{\text{ant}} = C^*_{\text{eq}} (\tau_{\text{cfc}} \rightarrow p\text{CO}_2) - C^*_{\text{eq}(280)}$$

Die  $C^*$ -Gleichgewichtswerte sind nur durch die Gleichgewichtskonstanten der Kohlensäure, die  $A_T^0$ -Funktion, die potenzielle Temperatur und den Salzgehalt bestimmt. Ist wie von Gruber et al. (1996) erst einmal eine universelle Gleichung für die vorgeprägte Alkalinität abgeleitet, liegt das ganze Gewicht der  $C^{\text{ant}}$ -Bestimmung auf der in Teilen problembehafteten Datierung.

Im Gegensatz zu der Gl. 24 werden für den mCMP-Ansatz und üblicherweise auch für Modellierungen (Sarmiento et al., 1992) eine abnehmende Pufferkapazität mit zunehmendem  $p\text{CO}_2$  berücksichtigt, indem ein konstantes  $p\text{CO}_2$ -Disequilibrium angenommen wird. Ein Beispiel verdeutlicht noch einmal die daraus folgenden quantitativen Unterschiede. Berechnet man ein  $C^{\text{ant}}$  für vorindustrielle und heutige atmosphärische  $p\text{CO}_2$ -Verhältnisse [ $p\text{CO}_2 = 280$



Die konzeptionellen Unterscheidungsmerkmale der Rückrechnungsverfahren liegen im Wesentlichen in den Annahmen zu den  $\text{CO}_2$ -Disequilibriumszuständen zwischen Atmosphäre und Ozeanoberfläche. Während beim mCMP-Verfahren ein uniformer vorindustrieller  $\Delta p\text{CO}_2$  für alle Wassermassen in der Wassersäule angenommen wird, nimmt für das CMP-Verfahren in Folge der verwendeten Temperaturanpassung des Referenzwertes aus Beobachtungsdaten der aktuellen durchmischten Deckschicht der vorindustrielle  $\Delta p\text{CO}_2$  mit steigender *in-situ* Temperatur einer Wasserprobe zu. Mit dem GSS-Verfahren werden in der Wassersäule für mehrere Dichteintervalle individuelle  $C_T$ -Disäquilibria abgeschätzt und davon ausgegangen, dass diese Disäquilibria im Vergleich zu vorindustriellen Zeiten konstant bleiben. Alle Vorstellungen zu den Disäquilibria sind als Näherung anzusehen, die Prämisse konstanter  $C_T$ -Disäquilibria [GSS] wird aus thermodynamischen Erwägungen heraus jedoch kritisch beurteilt.

Die den Rückrechnungsverfahren zu Grunde liegenden Berechnungsschritte sind auf ihre Fehler hin untersucht worden. Die Rückrechnung auf vorgeprägte  $C_T$  ( $C_T^{0, \text{hist}} = C^*$ ) sind für alle Verfahren gleichermaßen von der Qualität der  $A_T$ -Oberflächenfunktion und der Remineralisierungskoeffizienten von  $r_{\text{C:O}_2}$  und  $r_{\text{N:O}_2}$  abhängig. Die in dieser Arbeit abgeleiteten  $A_T$ -Funktionen stimmen mit aus der Literatur bekannten Funktionen in der Größenordnung der  $A_T$ -Messgenauigkeit von  $\pm 5 \mu\text{mol/kg}$  überein. Die Ausnahme bildet die Funktion nach Gruber et al. (1996), die systematisch zu niedrigeren  $A_T$  um etwa  $22 \mu\text{mol/kg}$  führt. Fehler in der  $A_T$ -Funktion ( $\delta A_T$ ) gehen mit der Hälfte ihres Wertes in die vorgeprägten  $C_T$  ein. Ungenauigkeiten im  $r_{\text{C:O}_2}$ -Koeffizienten ( $\delta r_{\text{C:O}_2}$ ) von -12% führen bei einer AOU von  $60 \mu\text{mol/kg}$  zu einem dazu proportionalen Fehler von  $+5 \mu\text{mol/kg}$  im vorgeprägten  $C_T$ . Bei der Interpretation von Zwischenergebnissen kommen beide Fehler voll zum Tragen. Resultierende Fehler im anthropogenen  $\text{CO}_2$  ergeben sich für alle Rückrechnungsverfahren dagegen nur im Verhältnis zu den  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Werten [GSS] bzw. Tiefenwasserreferenzwerten [CMP, mCMP]. Die Differenz von Probe- und Referenzwert in AOU wie  $\theta$  u. S bestimmen hier den effektiven Fehler durch ein  $\delta r_{\text{C:O}_2}$  und ein  $\delta A_T$ .

Der quantitative Vergleich anthropogener  $\text{CO}_2$ -Signale berechnet nach mCMP und GSS zeigt mit dem M45-Datensatz für das östliche Becken zwischen  $\sim 800$  m und  $\sim 2200$  m nahezu identische Signale. Oberhalb von  $\sim 800$  m wurden mit GSS etwa um  $7 \mu\text{mol/kg}$  kleinere und von  $\sim 2200$  bis  $\sim 3600$  m um  $8$ - $12 \mu\text{mol/kg}$  größere anthropogene Signale gefunden. Unterhalb von  $\sim 3600$  m wurde definitionsgemäß mit keinem Verfahren anthropogenes  $\text{CO}_2$  festgestellt. Die



Ergebnisse aus dem GSS-Ansatz sind gerade bei den Abweichungen zu der mCMP-Methode nicht konsistent mit früheren Anwendungen des GSS-Ansatzes auf den TTO-NAS-Datensatz. Als Ursache für die Diskrepanzen mit dem Verfahren nach GSS ist die Qualität individueller  $\Delta C_{\text{dis}}$ -Bestimmungen für definierte Isopyknenschichten zu sehen, die direkt an einen Tracer zur Datierung gekoppelt sind. Nach den Untersuchungen dieser Arbeit sind bei einer Datierung Mischungseffekte teilweise nur unzureichend berücksichtigt. Am Anfang und Ende einer Datierungsreihe führen defizitäre Altersabschätzungen zu einer Überschätzung von anthropogenem  $\text{CO}_2$  in größeren Tiefen und einer Unterschätzung in geringeren Tiefen. Die Verwendung der mCMP-Methode führt bei Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklungen und den Mischungskurven von weitgehend  $C_T^{\text{ant}}$ -freien VFZW mit uNADW zu den vertrauenswürdigsten Ergebnissen bei der anthropogenen  $\text{CO}_2$  Berechnung.

Die Bestimmung einer  $C_T$ -Zunahme mit der klassischen MLR nach Wallace (1995) konnte in der Zeitperiode von 1981 auf 1999 aus TTO-NAS- und M45-Datensatz tendenziell festgestellt werden. Für die empirisch abgeleiteten Regressionsfunktionen erwiesen sich  $\theta$ ,  $A_T$  und Silikat als unentbehrliche Parameter zur Abbildung von  $C_T$ . Als vierter unabhängiger Parameter wurden Nitrat, Phosphat bzw. AOU in die Regressionsfunktionen einbezogen. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen empfiehlt sich die AOU durch Nitrat oder Phosphat zu ersetzen um vertrauenswürdiger Regressionen zu erhalten. Bei der Anwendung statistisch und logisch gleichwertiger Regressionsfunktionen ergaben die  $C_T$ -Zunahmen von 1981 auf 1999 nur bedingt übereinstimmende Trends. Für das östliche Becken trat bei Anwendung der günstigsten Funktionen aus den TTO-NAS-Daten ein intermediäres Minimum in der  $C_T$ -Zunahme auf, das möglicherweise eine veränderte hydrographische Situation in dieser Wasserschicht widerspiegelt und damit auf die Schwierigkeiten bei der Anwendung des MLR-Konzeptes gerade im subpolaren Nordatlantik hinweist. Denkbar ist aber auch, dass die Ableitung der MLR zu artifizialen Zunahme-Mustern führen, die erst bei Anwendung des Analysekonzeptes in Form der intermediären Minima zu Tage treten.

Die in dieser Arbeit weiterentwickelte Form der empirischen Regressionsanalyse, auf Basis zweier MLR aus TTO-NAS- und M39-Datensatz, führte für den subpolaren Nordatlantik zu einem Detektionsansatz mit den Parametern  $C_T$ ,  $\theta$ ,  $A_T$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $[\text{PO}_4^{3-}]$ . Das berechnete Signal von 1981 auf 1997 ergab dabei ein mögliches Bild des anthropogenen  $C_T$ -Anstieges auf der WOCE-A2-Linie: (1) Eine volle Signalübertragung des atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Anstieges auf den  $C_T$ -Gehalt der durchmischten Deckschicht von  $\sim 20 \mu\text{mol/kg}$ , (2) ein weiterhin mit



anthropogenem  $\text{CO}_2$  unbelasteter  $C_T$ -Gehalt in den Ausläufern des AABW und (3) eine weitgehend homogene  $C_T$ -Zunahme um  $\sim 10 \mu\text{mol/kg}$  in der übrigen Wassersäule. Die Auftragung der anthropogenen  $C_T$ -Zunahme gegen den Silikatgehalt, als Tracer für  $C_T^{\text{ant}}$ -unkontaminiertes VFZW, unterstützte dabei die Aussagefähigkeit des vorgeschlagenen Separationsverfahrens. Hierzu muss jedoch festgehalten werden, dass das Ergebnis der  $C_T$ -Zunahme im westlichen Beckens unterhalb von  $\sim 3000 \text{ m}$  nicht konsistent mit den Aussagen der mCMP Berechnung für TTO-NAS und M39-Datensatz ist.

## 8 Ausblick

Das entwickelte spektrophotometrische  $pH$ -System und die  $pH$ -Bestimmungen sind mit den zur Verfügung stehenden Mitteln auf ihrer Qualität hin untersucht worden. Obwohl es danach keinen Anlass gibt an der Datenqualität zu zweifeln, ist die geplante Einführung zertifizierter  $pH$ -Referenzmaterialien von Prof. Andrew G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, USA) ein noch ausstehender Schritt zur weiteren Verbreitung spektrophotometrischer Messungen. Die vorliegenden Untersuchungen und Verbesserungsvorschläge sollten in den Aufbau spektrophotometrischer Messsysteme integriert werden, um eine zügige und einwandfreie Entwicklung voranzubringen.

Die Separationen anthropogener  $CO_2$ -Signale mit den vorgestellten Rückrechnungsverfahren weist unmittelbar auf die Frage, wodurch der  $CO_2$ -Disäquilibriumszustand der Ozeanoberfläche geprägt wird, und wie sich dieser Disäquilibriumszustand mit der Zeit geändert hat und in Zukunft ändern wird. Dabei erscheint es unbedingt notwendig, neben thermodynamischen und klimatologischen Aspekten, den Einfluss biologischer Vorgänge in die Betrachtung einzubeziehen. Zur quantitativen Beantwortung der Frage sind modellierende Prozessstudien unumgänglich.

Nach dem Vorbild des GSS-Ansatzes ist für die vorgestellte modifizierte CMP-Methodik die Einführung mehrerer, an Dichteintervalle gekoppelter Referenzwerte denkbar. Die Referenzwerte könnten sich hier sehr wohl an den zuvor geforderten Prozessstudien orientieren. Die Verwendung einheitlicher  $A_T^0$ -Oberflächenfunktionen und Referenzwerte mit entsprechenden Temperatur- und Salzgehaltsanpassungen würde darüber hinaus, in viel stärkerem Maße als bisher, eine Vergleichbarkeit anthropogener  $CO_2$ -Werte untereinander gewährleisten.

Das Potenzial für die Bestimmung zeitlicher  $C_T$ -Zunahmen mittels MLR ist in der Zukunft vermutlich sehr viel besser ausnutzbar. Voraussetzung hierfür sind qualitativ hochwertige, räumlich ausgedehnte und repräsentative Datensätze, vergleichbar in etwa mit dem der TTO-NAS. Der weiterentwickelte MLR-Ansatz sollte mit anderen Datensätzen im subpolaren Nordatlantik nochmals auf seine Funktionsfähigkeit hin überprüft werden. Sollten sich diesbezüglich die Ergebnisse der Arbeit bestätigen, könnte die Detektion der  $C_T$ -Zunahme Grundlage für die Validierung von entsprechenden Klimamodellen sein.



## Literaturverzeichnis

- Anderson, L.A. und Sarmiento, J.L., 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochem. Cycles*, 8(1): 65-80.
- Bates, N.R., Michaels, A.F. und Knap, A.H., 1995. Alkalinity changes in the Sargasso Sea: geochemical evidence of calcification? *Mar. Chem.*, 51(4): 347-358.
- Bellerby, R.G.J., Turner, D.R., Millward, G.E. und Worsfold, P.J., 1995. Shipboard flow injection determination of sea water pH with spectrophotometric detection. *Anal. Chim. Acta*, 309: 259-270.
- Brewer, P.G., 1978. Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase. *Geophys. Res. Lett.*, 5: 997-1000.
- Brewer, P.G., Bradshaw, A.L. und Williams, R.T., 1986. Measurement of total carbon dioxide and alkalinity in the North Atlantic Ocean in 1981. In: J.R. Trabalka und D.E. Reichle (Hrsg.), *The changing carbon cycle: a global analysis*. Springer-Verlag, New York, pp. 348-370.
- Brewer, P.G., Glover, D.M., Goyet, C. und Shafer, D.K., 1995. The pH of the North Atlantic Ocean: improvements to the global model for sound absorption in seawater. *J. Geophys. Res.*, 100C(5): 8761-8776.
- Brewer, P.G., Goyet, C. und Friederich, G., 1997. Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase revisited. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 94(16): 8308-8313.
- Broecker, W.S. und Peng, T.-H., 1992. Interhemispheric transport of carbon dioxide by ocean circulation. *Nature*, 356: 587-589.
- Broecker, W.S. und Takahashi, T., 1985. Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from salinity, temperature, and initial phosphate concentration. *J. Geophys. Res.*, 90: 6925-6939.
- Broecker, W.S., Takahashi, T. und Peng, T.-H., 1985. Reconstruction of past atmospheric CO<sub>2</sub> contents from the chemistry of the contemporary ocean: an evaluation. *Tech. Rep. DOE/OR-857*, U. S. Dep. of Energy, Washington.
- Broecker, W.S., Takahashi, T. und Peng, T.H., 1979. Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget. *Science*, 206(4417): 409-418.
- Byrne, R.H., 1987. Standardization of standard buffers by visible spectrometry. *Anal. Chem.*, 59: 1479-1481.



- Byrne, R.H. und Breland, J.A., 1989. High precision multiwavelength pH determinations in seawater using cresol red. *Deep-Sea Res.*, 36A(5): 803-810.
- Byrne, R.H., McElligott, S., Feely, R.A. und Millero, F.J., 1999. The role of pH<sub>T</sub> measurements in marine CO<sub>2</sub>-system characterizations. *Deep-Sea Res.*, 46A(11): 1985-1997.
- Byrne, R.H., Robert Baldo, G., Thompson, S.W. und Chen, C.-T.A., 1988. Seawater pH measurements: An at-sea comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. *Deep-Sea Res.*, 35(8A): 1405-1410.
- Chen, C.-T.A., 1993. The oceanic anthropogenic CO<sub>2</sub> sink. *Chemosphere*, 27(6): 1041-1064.
- Chen, C.-T.A. und Millero, F.J., 1979. Gradual increase of oceanic CO<sub>2</sub>. *Nature*, 277(5693): 205-206.
- Chen, C.-T.A., Millero, F.J. und Pytkowicz, R.M., 1982. Comment on calculating the oceanic CO<sub>2</sub> increase: a need for caution by A. M. Shiller. *J. Geophys. Res.*, 87(C3): 2083-2085.
- Chierici, M., Fransson, A. und Anderson, L.G., 1999. Influence of m-cresol purple indicator additions on the pH of seawater samples: correction factors evaluated from a chemical speciation model. *Mar. Chem.*, 65(3-4): 281-290.
- Clayton, T.D. und Byrne, R.H., 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of *m*-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Res.*, 40A(10): 2115-2129.
- Clayton, T.D., Byrne, R.H., Breland, J.A., Feely, R.A., Millero, F.J., Campbell, D.M., Murphy, P.P. und Lamb, M.F., 1995. The role of pH measurements in modern oceanic CO<sub>2</sub>-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Res.*, 42B(2-3): 411-429.
- DelValls, T.A., 1999. Underway pH measurement in upwelling conditions: the California Current. *Ciencias Marinas*, 25(3): 345-365.
- DelValls, T.A. und Dickson, A.G., 1998. The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic sea water. *Deep-Sea Res.*, 49A(9): 1793-1808.
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28A: 609-623.



- Dickson, A.G., 1990a. The oceanic carbon dioxide system: planing for quality data, JGOFS News, (2): 2.
- Dickson, A.G., 1990b. Standard potential of the reaction:  $\text{AgCl(s)} + 1/2 \text{H}_2\text{(g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$ , and the standard acidity constant of the ion  $\text{HSO}_4^-$  in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. J. Chem. Thermodynamics, 22: 113-127.
- Dickson, A.G., 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. Deep-Sea Res., 40A(1): 107-118.
- Dickson, A.G. und Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. Deep Sea Res., 34A(10): 1733-1743.
- DOE, 1991. Handbook of methods for the analysis of various parameters of the carbon dioxide system in sea water. SRGP-89-7A, U. S. Dep. of Energy, Washington, USA.
- DOE, 1994. Handbook of methods for the analysis of various parameters of the carbon dioxide system in sea water. ORNL/CDIAC-74, U. S. Dep. of Energy, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA.
- Doney, S.C., Jenkins, W. und Bullister, J.L., 1997. A comparison of ocean dating techniques on a meridional section in the eastern North Atlantic. Deep-Sea Res., 44A(4): 638-659.
- Dyrssen, D. und Sillen, L.G., 1967. Alkalinity and total carbonate in sea water: a plea for p-T-independent data. Tellus, 19: 113-121.
- Edmond, J.M., 1974. On the dissolution of carbonate and silicate in the deep ocean. Deep-Sea Res., 21: 455-480.
- Fleischmann, U., 1997. Optimierte Auswertung von Tracerdaten. Diplomarbeit, Universität Bremen, Bremen, 88 pp.
- Friis, K., 1997. Photometrische Bestimmung von pH im Meerwasser. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, 89 pp.
- Gieskes, J.M., 1974. The alkalinity; total carbon dioxide system in seawater. In: E.D. Goldberg (Hrsg.), The Sea. Interscience. John Wiley & Sons, New York, pp. 123-151.
- Goyet, C., Beauverger, C., Brunet, C. und Poisson, A., 1991. Distribution of carbon dioxide partial pressure in surface waters of the Southwest Indian Ocean. Tellus, 43B(1): 1-11.
- Goyet, C., Healy, R., McCue, S.J. und Glover, D.M., 1997. Interpolation of  $\text{TCO}_2$  data on a 1 degree x 1 degree grid throughout the water column below 500 m depth in the Atlantic Ocean. Deep-Sea Res., 44A(12): 1945-1955.



- Goyet, C., Healy, R. und Ryan, J., 2000. Global distribution of total inorganic carbon and total alkalinity below the deepest winter mixed layer depths. ORNL/CDIAC-127, NDP-076, Carbon Dioxide Inf. Anal. Center, U. S. Dep. of Energy, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. USA.
- Goyet, C. und Poisson, A., 1989. New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep Sea Res. A*, 36(11A): 1635-1654.
- Gruber, N., 1998. Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 12(1): 165-191.
- Gruber, N., Sarmiento, J.L. und Stocker, T.F., 1996. An improved method for detecting anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans. *Global Biogeochem. Cycles*, 10(4): 809-837.
- Hanson, I., 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep-Sea Res.*, 20: 461-478.
- Heimann, M. und Keeling, C.D., 1986. Meridional eddy diffusion model of the transport of atmospheric carbon dioxide: seasonal carbon cycle over the tropical Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 91D(7): 7765-7781.
- Hem, J.D., 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Geological Survey. United States Department of the Interior, Washington, D. C., 363 pp.
- Horibe, Y., Endo, K. und Tsubota, H., 1974. Calcium in the South Pacific, and its correlation with carbonate alkalinity. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23(1): 136-140.
- Hunter, K.A. und Macaskill, B., 1999. Temperature and dye corrections in the spectrophotometric measurement of pH in surface seawater. In: Y. Nojiri (Hrsg.), 2nd International Symposium CO<sub>2</sub> in the Oceans. CGER/NIS, Tsukuba, Japan, pp. 471-479.
- Inoue, H.Y., Mastueda, H., Ishii, M., Fushimi, K., Hirota, M., Asanuma, I. und Takasugi, Y., 1995. Long-term trend of the partial pressure of carbon dioxide (pCO<sub>2</sub>) in surface waters of the western North Pacific. *Tellus*, 47B: 391-413.
- Jenkins, W.J., 1987. <sup>3</sup>H and <sup>3</sup>He in the beta triangle: observation of gyre ventilation and oxygen utilization rates. *J. Phys. Oceanogr.*, 17: 763-783.
- Johnson, K.M. et al., in press. Carbon dioxide, hydrographic, and chemical data obtained during the *R/V Knorr* cruises 151-2, 151-3, 151-4 in the North Atlantic Ocean on WOCE sections A24, A20, and A22, the Azores to Woods Hole, 30 May - 3 September 1997. ORNL/CDIAC, NDP, Carbon Dioxide Inf. Anal. Center, Oak Ridge; Tennessee USA.



- Johnson, K.M. et al., 1998. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: assessment of the quality of total inorganic carbon measurements made during the US Indian Ocean CO<sub>2</sub> Survey 1994-1996. *Mar. Chem.*, 63(1-2): 21-37.
- Johnson, K.M., King, A.E. und McN. Sieburth, J., 1985. Coulometric TCO<sub>2</sub> analyses for marine studies: An introduction. *Mar. Chem.*, 16(1): 61-82.
- Johnson, K.M., Wills, K.D., Butler, D.B., Johnson, W.K. und Wong, C.S., 1993. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: Maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector. *Mar. Chem.*, 44(2-4): 167-188.
- Kähler, P. und Koeve, W., 2001. Marine dissolved organic matter: can its C:N ratio explain carbon overconsumption? *Deep-Sea Res.*, 48A(1): 49-62.
- Keeling, C.D. und Whorf, T.P., 2000. Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations (ppmv) derived from in situ air samples collected at Mauna Loa Observatory, Hawaii. <http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/maunaloa-co2/maunaloa.co2>, Scripps Inst. of Oceanogr., University of California, La Jolla, CA, USA.
- King, D.W. und Kester, D.R., 1989. Determination of seawater pH from 1.5 to 8.5 using colorimetric indicators. *Mar. Chem.*, 26: 5-20.
- Körtzinger, A., Hedges, J.I. und Quay, P.D., in press. Redfield ratios revisited: Removing the biasing effect of anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Limnol. Oceanogr.*
- Körtzinger, A., Koeve, W., Kähler, P. und Mintrop, L., 2001. C:N Ratios in the mixed layer during the productive season in the northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, 48A(3): 661-688.
- Körtzinger, A., Mintrop, L. und Duinker, J.C., 1998. On the penetration of anthropogenic CO<sub>2</sub> into the North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 103C(9): 18681-18689.
- Körtzinger, A., Rhein, M. und Mintrop, L., 1999. Anthropogenic CO<sub>2</sub> and CFCs in the North Atlantic Ocean; a comparison of man-made tracers. *Geophys. Res. Lett.*, 26(14): 2065-2068.
- Körtzinger, A., Thomas, H., Schneider, B., Gronau, N., Mintrop, L. und Duinker, J.C., 1996. At-sea intercomparison of two newly designed underway pCO<sub>2</sub> systems - encouraging results. *Mar. Chem.*, 52(2): 133-145.
- Lee, K. und Millero, F.J., 1995. Thermodynamic studies of the carbonate system in seawater. *Deep-Sea Res.*, 42A(11-12): 2035-2061.



- Lee, K., Millero, F.J. und Campbell, D.M., 1996. The reliability of the thermodynamic constants for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Mar. Chem.*, 55(3-4): 233-245.
- Lee, K., Millero, F.J. und Wanninkhof, R., 1997. The carbon dioxide system in the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 102C(7): 15693-15707.
- Lee, K., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Millero, F.J. und Peng, T.-H., 2000. Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater. *Global Biogeochem. Cycles*, 14(3): 979-997.
- Lewis, E. und Wallace, D.W.R., 1998. CO2SYS - Program developed for the CO<sub>2</sub> system calculations. Carbon Dioxide Inf. Anal. Center; Report ORNL/CDIAC-105, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- McElligott, S., Byrne, R.H., Lee, K., Wanninkhof, R., Millero, F.J. und Feely, R.A., 1998. Discrete water column measurements of CO<sub>2</sub> fugacity and pH<sub>T</sub> in seawater: A comparison of direct measurements and thermodynamic calculations. *Mar. Chem.*, 60(1-2): 63-73.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E. und Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 897-907.
- Millero, F.J., 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(4): 661-677.
- Millero, F.J., Byrne, R.H., Wanninkhof, R., Feely, R., Clayton, T., Murphy, P. und Lamb, M.F., 1993. The internal consistency of CO<sub>2</sub> measurements in the Equatorial Pacific. *Mar. Chem.*, 44(2-4): 269-280.
- Millero, F.J. et al., 1998a. Assessment of the quality of the shipboard measurements of total alkalinity on the WOCE hydrographic program Indian Ocean CO<sub>2</sub> survey cruises 1994--1996. *Mar. Chem.*, 63(1-2): 9-20.
- Millero, F.J., Lee, K. und Roche, M., 1998b. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.*, 60(1-2): 111-130.
- Mintrop, L., Perez, F.F., Gonzalez-Davila, M., Santana-Casiano, J.M. und Körtzinger, A., 2000. Alkalinity determination by potentiometry: intercalibration using three different methods. *Ciencias Marinas*, 26(1): 23-37.
- ODF, 1992. South Atlantic Ventilation Experiment (SAVE). Legs 4-5, Scripps Inst. of Oceanogr., La Jolla, CA, USA.



- Ono, T., Watanabe, Y.W. und Watanabe, S., 2000. Recent increase of DIC in the western North Pacific. *Mar. Chem.*, 72(2-4): 317-328.
- Pahlow, M. und Riebesell, U., 2000. Temporal trends in deep ocean Redfield ratios. *Science*, 287: 831-833.
- Poisson, A. und Chen, C.-T.A., 1987. Why is there little anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Antarctic Bottom Waters? *Deep-Sea Res.*, 34(7): 1255-1275.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. und Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: M.N. Hill (Hrsg.), *The Sea*. Interscience, New York, pp. 26-77.
- Robert-Baldo, G., Morris, M.G. und Byrne, R.H., 1985. Spectrophotometric determination of seawater pH using phenol red. *Anal. Chem.*, 57: 2564-2567.
- Roche, M.P. und Millero, F.J., 1998. Measurement of total alkalinity of surface waters using a continuous flowing spectrophotometric technique. *Mar. Chem.*, 60(1-2): 85-94.
- Roy, R.N., Roy, L.N., Vogel, K.M., Porter Moore, C., Pearson, T., Good, C.E., Millero, F.J. und Campbell, D.M., 1993. The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45 degree C. *Mar. Chem.*, 44(2-4): 249-267.
- Sabine, C.L., Key, R.M., Johnson, K.M., Millero, F.J., Poisson, A., Sarmiento, J.L., Wallace, D.W.R. und Winn, C.D., 1999. Anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory of the Indian Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 13(1): 179-198.
- Saito, S., Ishii, M., Inoue, H.Y. und Kawano, T., 1999. The development of pH measurement system on the basis of spectrophotometric method and trial of observation at sea. In: Y. Nojiri (Hrsg.), *2nd International Symposium CO<sub>2</sub> in the Oceans*. CGER/NIS, Tsukuba, Japan, pp. 577-582.
- Sarmiento, J.L., Orr, J.C. und Siegenthaler, U., 1992. A perturbation simulation of CO<sub>2</sub> uptake in an ocean general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 97C(3): 3621-3645.
- Schott, F., Koltermann, K.P., Stamma, L., Sy, A., Zahn, R. und Zenk, W., 1999. North Atlantic 1997. 99-1, 197 pp., *Inst. f. Meereskunde, Universität Hamburg*, Hamburg.
- Schott, F., Meincke, J., Meinecke, G., Neuer, S. und Zenk, W., 2000. North Atlantic 1999. 00-4, 161 pp., *Inst. f. Meereskunde Universität Hamburg*, Hamburg.
- Shiller, A.M., 1981. Calculating the oceanic CO<sub>2</sub> increase: a need for caution. *J. Geophys. Res.*, 86C(11): 11083-088.



- Shiller, A.M., 1982. Reply to comment by Chen et al., 'Calculating the oceanic CO<sub>2</sub> increase: a need for caution'. J. Geophys. Res., 87C(1): 2086.
- Slansky, C.M., Feely, R.A. und Wanninkhof, R.H., 1997. The stepwise linear regression method for calculating anthropogenic CO<sub>2</sub> invasion into the North Pacific Ocean. In: S. Tsunogai (Hrsg.), International Marine Science Symposium. Japan Marine Science Foundation, Tokyo, Japan, pp. 70-79.
- Sonnerup, R.E., in press. On the relations among CFC derived water mass ages. Geophys. Res. Letters: 4 pp.
- Sundquist, E.T., Plummer, L.N. und Wigley, T.M.L., 1979. Carbon dioxide in the ocean surface: the homogenous buffer factor. Science, 204: 1203-1205.
- Sy, A., Rhein, M., Lazier, J.R.N., Koltermann, K.P., Meinke, J., Putzka, A. und Bersch, M., 1997. Surprisingly rapid spreading of newly formed intermediate waters across the North Atlantic ocean. Nature, 386: 675-679.
- Takahashi, T. und Brewer, P.G., 1986. Hydrographic and chemistry data for the TTO/NAS Expedition: revised carbon chemistry data, Carbon Dioxide Inf. Anal. Center, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA.
- Takahashi, T., Takahashi, T.T. und Sutherland, S.C., 1995. An assessment of the role of the North Atlantic as a CO<sub>2</sub> sink. Philos. Trans. Roy. Soc., London, B, 348: 143-152.
- Takahashi, T., Wanninkhof, R.H., Feely, R.A., Weiss, R.F., Chipman, D.W., Bates, N., Olafsson, J., Sabine, C. und Sutherland, S.C., 1999. Net sea-air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans: an improved estimate based on the sea-air *p*CO<sub>2</sub> difference. In: Y. Nojiri (Hrsg.), 2nd International Symposium CO<sub>2</sub> in the Oceans. CGER/NIS, Tsukuba, Japan, pp. 9-15.
- Tapp, M., Hunter, K., Currie, K. und Mackaskill, B., 2000. Apparatus for continuous-flow underway spectrophotometric measurement of surface water pH. Mar. Chem., 72: 193-202.
- Tapp, M., Hunter, K.A., Currie, K. und Mackaskill, B., 1999. An extensively field tested continuous flow spectrophotometric pH apparatus. In: Y. Nojiri (Hrsg.), 2nd International Symposium CO<sub>2</sub> in the Oceans. CGER/NIS, Tsukuba, Japan, pp. 395-399.
- Thomas, H. und Ittekkot, V., 2001. Determination of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the North Atlantic Ocean using water mass ages and CO<sub>2</sub> equilibrium chemistry. J. Mar. Sys., 27: 325-336.



- TTO, 1986. Transient Tracers in the Ocean: North Atlantic Study. 221, Scripps Inst. of Oceanogr., La Jolla, CA, USA.
- Wallace, D.W.R., 1995. Monitoring global ocean carbon inventories. OOSDP Background Report Number 5, Texas A&M University, College Station, TX., Texas.
- Wallace, D.W.R., in press. Storage and transport of excess CO<sub>2</sub> in the ocean: The JGOFS/WOCE global CO<sub>2</sub> survey. Ocean circulation and climate. Academic Press, Kiel, Germany.
- Wanninkhof, R., Doney, S.C., Peng, T.H., Bullister, J.L., Lee, K. und Feely, R.A., 1999. Comparison of methods to determine the anthropogenic CO<sub>2</sub> invasion into the Atlantic Ocean. Tellus, 51B(2): 511-530.
- Wattenberg, H., 1933. Über die Titrationsalkalinität und den Kalziumkarbonatgehalt des Meerwassers. 8.
- Wedborg, M., Turner, D.R., Anderson, L.G. und Dyrssen, D., 1999. Determination of pH. In: K. Grasshoff, K. Kremling und M. Erhardt (Hrsg.), Methods of seawater analysis. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, pp. 109-125.
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and sea water: the solubility of a non ideal gas. Mar. Chem., 2: 203-215.
- Winn, C.D., 1999. Inorganic carbon dynamics at the Hawaii ocean time series site. In: Y. Nojiri (Hrsg.), 2nd International Symposium CO<sub>2</sub> in the Oceans. CGER/NIS, Tsukuba, Japan, pp. 43-46.
- Yao, W. und Byrne, R.H., 1998. Simplified seawater alkalinity analysis: use of linear array spectrometers. Deep-Sea Res., 45A(8): 1383-1392.
- Zhang, H. und Byrne, R.H., 1996. Spectrophotometric pH measurements of surface seawater at in-situ conditions: absorbance and protonation behavior of thymol blue. Mar. Chem., 52(1): 17-25.